

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA
Sección departamental de ciencias de la Alimentación



**EQUILIBRIO ENTRE FASES PARA LA
APLICACIÓN DE SOLVENTES VERDES EN
TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

Elvis Judith Hernández Ramos

Tesis doctoral

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA
Sección departamental de ciencias de la Alimentación

**EQUILIBRIO ENTRE FASES PARA LA APLICACIÓN DE
SOLVENTES VERDES EN TECNOLOGÍA DE
ALIMENTOS**

Memoria presentada por:

Elvis Judith Hernández Ramos

Para optar al grado de:

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
ALIMENTOS**

Trabajo realizado bajo la dirección de:

Dra Tiziana Fornari

Madrid, 2010



MINISTERIO
DE CIENCIA
E INNOVACIÓN



**TIZIANA FORNARI REALE, PROFESORA TITULAR DE LA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE MADRID**

CERTIFICA,

Que la presente Memoria titulada “EQUILIBRIO ENTRE FASES PARA LA APLICACIÓN DE SOLVENTES VERDES EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS” que presenta **Elvis Judith Hernández Ramos**, Licenciada en Ciencia y Tecnología de los Alimentos por la Universidad Autónoma de Madrid, ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Ciencias de la Alimentación de la Universidad Autónoma de Madrid.

Y para que conste firmo el presente certificado a 03 de Diciembre de 2010.

Dra.Tiziana Fornari

Dedico esta tesis a mi esposo JOHN JAIRO
por su apoyo incondicional y a mi hijo
IVÁN DARÍO que llegó en la fase
final a ponerle el toque mágico.
Bebé, me alegras la vida

Llegué a este país con mucha ilusión, con grandes expectativas a nivel personal y profesional, todas ellas se han cumplido gracias a la colaboración de todas las personas que me rodean.

He tenido la suerte de trabajar en este grupo de buenos profesionales con excelente calidad humana. Cada uno ha dejado huella en mí. A todos les doy...

MIS MÁS SINCEROS AGRADECIMIENTOS.

De manera especial agradezco Al Dr. Guillermo Reglero por creer en mí, por darme la oportunidad de hacer parte de su equipo de trabajo y por su ayuda durante estos cuatro años.

A mi tutora, la doctora Tiziana Fornari, paciente y dedicada, las virtudes de una “madre”. Has sido la persona más importante en esta etapa de mi vida. Gracias Tizi.

A los doctores Mónica, Alex y Pilar porque cada uno puso su “granito”. Les estoy muy pero muy agradecida.

A mis compañeras y amigas Erikín, Bea y Helen, mis “compis del alma”, las quiero un montón y me harán muchísima falta... espero que me visiten. También a mi compañero Gozalo al que le deseo mucha suerte.

A mi mamá, mi papá y mi hermano que son mi orgullo. Esto va por ustedes. Los amo con todo mi corazón.

*Gracias Dios por haber puesto a todas
estas personas en mi camino.*

Dame fortaleza.

En tus manos pongo mi venir.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio (experimental y teórico) del equilibrio entre fases de compuestos alimentarios y solventes verdes, aportando nuevos resultados a los fundamentos de los procesos de separación por contacto en equilibrio de la tecnología de alimentos.

Se obtuvieron nuevos datos de equilibrio entre fases, aplicando métodos experimentales a altas presiones (equilibrio líquido – fluido supercrítico, para el disolvente dióxido de carbono) y a bajas presiones (equilibrio líquido – líquido, para el disolvente lactato de etilo). Se desarrollaron metodologías apropiadas para medir experimentalmente tanto sistemas binarios simples, como en el caso de Escualeno + CO₂ y Escualeno + Lactato de Etilo, hasta sistemas pseudo-cuaternarios, como es el caso de una mezcla comercial de mono-, di- y triglicéridos con CO₂.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se representaron utilizando un modelo termodinámico basado en contribuciones grupales. Para esto se ajustaron y revisaron algunos parámetros de interacción energética, creando una tabla de parámetros confiable para ser aplicada a la simulación de procesos de extracción supercrítica en el campo de los lípidos y de las bebidas alcohólicas.

Por último, los estudios teóricos desarrollados durante el trabajo de modelización permitieron observar la gran influencia de la densidad del solvente supercrítico sobre las composiciones de las fases (líquida y supercrítica) en equilibrio. Este concepto, presentado por Chrastil en 1982 para calcular la solubilidad de un soluto en un fluido supercrítico en función de la densidad del solvente supercrítico, se extiende en esta tesis para correlacionar la solubilidad de un fluido supercrítico en un líquido orgánico, desarrollando nuevas ecuaciones semi-empíricas dependientes de la densidad.

Summary

This work describes the experimental and theoretical results obtained concerning phase equilibria in mixtures of food-related compounds and green solvents. These results represent a singular contribution related to food technology, and particularly connected to the development of equilibrium-based separation process.

New experimental liquid – supercritical fluid phase equilibria data were obtained at high pressures (being carbon dioxide the green solvent) and liquid – liquid phase equilibria data were obtained at ambient pressure (being ethyl lactate the agrochemical-green solvent). Appropriate experimental methods were developed to consider binary simple systems, such as Squalene + CO₂ and Squalene + Ethyl Lactate, and pseudo-quaternary mixtures such as a commercial mono-, di- and triglyceride mixture + CO₂.

Additionally, the experimental data obtained in this work were correlated using a thermodynamic group contribution based model. Energy interaction parameters were adjusted and revised and thus, a consistent parameter table was developed to be applied in the simulation of supercritical processing of food-type substances (lipids and alcoholic beverages).

The theoretical modeling carried out in this work has demonstrated the relevance of the supercritical solvent density on the composition of the equilibrium phases. This concept was firstly reported by Chrastil in 1982 to calculate the solubility of a solute in a supercritical fluid as a function of the supercritical solvent density. In this work, this idea was successfully extended to correlate the solubility of CO₂ in organic liquids by developing new density-dependent semi-empirical equations.

Índice General

Índice general

Resumen	11
Summary	13
Lista de abreviaturas	23
Lista de tablas	27
Lista de figuras	33
 Capítulo I: Introducción y Objetivos	 43
1. Introducción	45
2. Objetivos	49
2.1 Objetivos Generales	49
2.1 Objetivos Específicos	49
 Capítulo II: Fundamentos teóricos	 51
1. Equilibrio entre fases: criterio de isofugacidad de Gibbs	53
1.1 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	54
2. Regla de las fases y diagramas de fases	55
2.1 Regla de las fases y diagramas de fases para un componente puro	55
2.2 Sistemas binarios (equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido)	59
2.3 Sistemas ternarios	65
3. Representación del equilibrio entre fases mediante modelos termodinámicos	 68
3.1 Modelos para presiones bajas y moderadas	69
3.2 Modelos para altas presiones	69
3.3 El concepto de contribuciones grupales	74
3.4 La Ecuación de Estado de Contribuciones Grupales (GC-EoS)	74
3.4.1 La tabla de parámetros del modelo GC-EOS	78

3.4.2 Aplicaciones de la GC-EoS a la modelización del equilibrio entre fases de lípidos y CO ₂ SC	81
4. Los Fluidos Supercríticos	85
4.1 Los FSC como agentes de extracción	87
4.2 Los FSC como medios de reacción	88
4.3 Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC).....	89
4.3.1 Cromatografía de fluidos supercríticos preparativa (SFC-prep)	90
4.4 Aplicaciones de la tecnología de FSC en la industria alimentaria	92
5. El Equilibrio entre Fases, los Fluidos Supercríticos y la Industria Alimentaria	97
 Capítulo III: Materiales y Métodos	101
1. Materiales	103
2. Implementación de un sistema de medición de equilibrio entre fases a altas presiones: el equipo experimental y la metodología	105
2.1 Métodos experimentales para la medición del equilibrio entre fases	105
2.2 Celda de equilibrio de volumen variable	106
2.3 Procedimiento experimental para establecer el equilibrio entre fases	110
2.4 Procedimiento para la toma de muestra de las fases en equilibrio	111
3. Medición del equilibrio líquido - líquido a presión ambiente del sistema Escualeno, Aceite de Oliva y Lactato de Etilo	121
3.1 Determinación de la temperatura de transición	121
3.2 Medición del equilibrio líquido-líquido	122
4. Métodos analíticos utilizados para la determinación de la composición de las fases	123
4.1 HPLC-ELSD	123
4.2 Cromatografía de Gases (CG)	124
 Capítulo IV: Equilibrio entre fases de compuestos alimentarios y solventes verdes	127
1. Sistema binario Escualeno + CO ₂	129

1.1 Motivación	129
1.2 Resultados experimentales	130
1.3 Modelización de los datos	135
2. Sistema pseudo-ternario Aceite de Girasol + Etanol + CO ₂	140
2.1 Motivación.....	140
2.2 Resultados experimentales	141
2.3 Modelización de los datos	145
3. Sistema pseudo-cuaternal Monoglicéridos + Diglicéridos + Triglicéridos + CO ₂	148
3.1 Motivación.....	148
3.2 Resultados experimentales	150
3.3 Modelización de los datos	154
4. Sistema Bebida Alcohólica + CO ₂ (sistema modelo: Etanol + Agua + CO ₂).....	158
4.1 Motivación.....	158
4.2 Resultados experimentales	159
4.3 Modelización termodinámica del equilibrio entre fases	163
4.4 Aplicación: simulación de la desalcoholización con CO ₂ SC en contracorriente y ensayos experimentales	169
5. Medición experimental del equilibrio entre fases a presión ambiente de compuestos alimentarios y lactato de etilo.....	175
5.1 Motivación.....	175
5.2 Resultados experimentales	177

Capítulo V: Estudio de la solubilidad de FSC en líquidos

orgánicos	183
1. Fundamentos y antecedentes teóricos	185
1.1 Solubilidad de gases en líquidos a bajas presiones	188
1.2 Solubilidad a alta presión de solutos en gases supercríticos: Ecuación de Chrastil	188
2. Desarrollo de una ecuación semi-empírica X_{CO_2} vs. ρ_{CO_2}	190
3. Representación de la solubilidad de FSC en líquidos orgánicos	193
3.1 Solubilidad de CO ₂ en compuestos de bajo peso molecular	193
3.2 Solubilidad de CO ₂ SC en compuestos de alto peso molecular	196
3.3 Solubilidad de otros FSC en solventes orgánicos	199
3.4 Correlación de la solubilidad de CO ₂ SC en compuestos de interés en la industria alimentaria	200

4. Comparación de las correlaciones semi-empíricas dependientes de la densidad con ecuaciones de estado	208
Capítulo VI: Conclusiones	213
Referencias bibliográficas	221
Apéndices	249
Publicaciones	261

Lista de Abreviaturas

Lista de Abreviaturas

Lista de símbolos

A'	energía residual de Helmholtz
CG:	Cromatografía de gases
CH ₂ OH:	Grupo alcohol
CO ₂ :	Dióxido de carbono
CO ₂ SC	Dióxido de carbono supercrítico
d	diámetro de esfera dura dependiente de la temperatura
d_c	diámetro crítico de esfera dura
EdE:	Ecuaciones de estado
ELL:	Equilibrio líquido + líquido
ELV:	Equilibrio líquido + vapor
EtOH:	Etanol
F:	grados de libertad
f_i :	Fugacidad del componente puro i
\hat{f}_i :	Fugacidad del componente i de una mezcla
FSC _S :	Fluidos Supercríticos
g	energía de atracción de grupo puro
G:	Energía libre de Gibbs
GC-EoS:	Group Contribution Equation of State
H:	Entalpía
k_{ij}	parámetro de interacción de grupo binario (simétrico)
k_{eq}	constante de equilibrio ($= y_i / x_i$)
L:	Líquido
mM:	Mili molar
MG	Mezcla de glicéridos
n	número de moles
N:	Componentes
NC	número de componentes

<i>NG</i>	número de grupos
<i>NP</i>	númeo de datos
NRTL:	Non Random Two Liquids
P:	Presión
P_c :	Presión crítica
p/p:	Peso/peso
PR:	Peng-Robinson
<i>q</i>	parámetro de área superficial
Q:	Calor
<i>R</i>	constante universal de los gases
RK:	Redlich-Kwong
S:	Entropía
S/A:	Solvente/Alimentación
SC:	Supercrítico
SFC	Cromatografía de fluidos supercríticos
SFC-prep	Cromatografía de fluidos supercríticos preparativa
T_c :	Temperatura crítica
T:	Temperatura
TG:	Triglicérido
U:	Energía interna
V:	Volumen molar
\overline{V}_i :	Volumen parcial molar del componente <i>i</i>
VdW:	Van der Waals
<i>w</i> :	Fracción en peso de un compuesto
<i>x</i>	fracción molar en la fase líquida
<i>y</i>	fracción molar en la fase vapor

Letras griegas

α_{ij}	parámetro no aleatorio (asimétrico)
ρ	densidad molar
μ :	Potencial químico
ϕ_i :	Coeficiente de fugacidad del componente puro i
$\hat{\phi}_i$:	Coeficiente de fugacidad del componente i de una mezcla
π :	Número de fases

Subíndices

<i>att</i>	attractive
<i>c</i>	critical
<i>cal</i>	calculated
<i>exp</i>	experimental
<i>fv</i>	free volume

Superíndices

*	referencia
'	primer orden dependiente de la temperatura
''	segundo orden dependiente de la temperatura
<i>r</i>	residual

Lista de Tablas

Lista de tablas

Capítulo II

Tabla 1. Ecuaciones más utilizadas derivadas de la ecuación de van der Waals.	73
Tabla 2. Parámetros moleculares y grupales del modelo GC-EoS.....	79
Tabla 3. Propiedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos y líquidos.	86
Tabla 4. Parámetros moleculares y grupales del modelo GC-EoS.....	96

Capítulo III

Tabla 1. Gradiente empleado en el análisis HPLC-ELSD de las mezclas de glicéridos.	123
--	-----

Capítulo IV

Tabla 1. Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario Escualeno+ CO ₂	131
Tabla 2. Equilibrio entre fases del sistema Escualeno + CO ₂ : desviaciones relativas promedio (DRP ^a) entre las composiciones de las fases reportadas en la literatura y los datos obtenidos en este trabajo a 333 K y presiones de 10 a 35 MPa.	134
Tabla 3. Modelización del equilibrio entre fases de Escualeno + CO ₂ utilizando el modelo GC-EoS: parámetros de grupo puro y de interacción binaria obtenidos utilizando diferentes grupos de datos experimentales.	138
Tabla 4. Composición en peso (% p/p) de los componentes en las fases en equilibrio a 313 K y 13 MPa.	143

Tabla 5. Composición en peso (% p/p) de los componentes en las fases en equilibrio a 333 K y 20 MPa.	143
Tabla 6. Parámetros críticos para los componentes puros utilizados en la representación del equilibrio entre fases del sistema Aceite de Girasol + Etanol + CO ₂	147
Tabla 7. Parámetros de interacción binaria TG-alcohol utilizados en la correlación del equilibrio entre fases del sistema Aceite de Girasol + Etanol + CO ₂	147
Tabla 8. Composición de la mezcla de glicéridos (MG).	150
Tabla 9. Perfil de ésteres de los ácidos grasos de la mezcla de glicéridos (MG).	152
Tabla 10. Composiciones en equilibrio (% p/p libre de CO ₂) entre las fases líquida y supercrítica del sistema MG + CO ₂ . MO: monooleín; DG: diglicéridos; TG: triglicéridos.	153
Tabla 11. Eliminación de etanol de mezclas Etanol + Agua usando CO ₂ subcrítico (T = 298.15 K, P = 90 bar) o CO ₂ supercrítico (T = 308.15 K, P = 125 bar) con la misma densidad (780 kg/m ³).	160
Tabla 12. Equilibrio entre fases de diferentes bebidas alcohólicas y mezclas de Etanol + Agua con CO ₂ supercrítico a diferentes condiciones (T, P) para igual densidad de CO ₂	162
Tabla 13. Parámetros grupales utilizados en la modelización del equilibrio entre fases de bebidas alcohólicas y CO ₂	164
Tabla 14. Simulación de la desalcoholización en contracorriente con CO ₂ SC de bebidas alcohólicas usando el modelo GC-EoS (NET = 2).....	171
Tabla 15. Condiciones de extracción y contenido de etanol en el vino desalcoholizado por EFS-CO ₂	173
Tabla 16. Temperaturas de transición para las mezcla binarias Escualeno + Lactato de etilo y Aceite de oliva + Lactato de etilo a presión atmosférica.....	178

Tabla 17. Composición (fracciones en peso) de las fases en equilibrio (L ₁ y L ₂) de las mezclas escualeno:triglicéridos (30:70 p/p) a diferentes temperaturas y contenido de lactato de etilo. TG: triglicérido; ES: escualeno; LE: lactato de etilo.....	182
Tabla 18. Equilibrio líquido-líquido de las mezclas Escualeno:Triglicéridos (30:70 p/p) + Lactato de etilo: coeficientes de partición k_{ES}^{eq} y k_{TG}^{eq} (en base libre de lactato de etilo) y factor de separación $\alpha = k_{ES}^{eq}/k_{TG}^{eq}$. TG: triglicéridos; ES: escualeno.	182

Capítulo V

Tabla 1. Parámetros A y B de la Ec. (4) para diferentes mezclas binarias Sustancia + CO ₂ . R ² : coeficiente de regresión lineal. ρ_{CO_2} está dada en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	195
Tabla 2. Parámetros A* y B* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias que contienen compuestos de alto peso molecular y CO ₂ . R ² : coeficiente de regresión lineal. P está dada en MPa, ρ_{CO_2} en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	197
Tabla 3. Coeficientes de regresión (R ²) obtenidos en la correlación de las solubilidades experimentales de varios FSC en diferentes sustancias líquidas usando la Ec. (4) o Ec. (5).	199
Tabla 4. Parámetros A* y B* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de CO ₂ y n- alcanos de alto peso molecular. R ² : coeficientes de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m ³ ..	204
Tabla 5. Parámetros A* and B* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de alcoholes de alto peso molecular y CO ₂ . R ² : coeficiente de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m ³	204
Tabla 6. Parámetros A* y B* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de ácidos grasos + CO ₂ . R ² : coeficiente de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m ³	205

Tabla 7. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de metil ésteres de ácidos grasos y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dado en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .	206
Tabla 8. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de etil ésteres de ácidos grasos y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dado en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .	207
Tabla 9. Comparación entre de las desviaciones absolutas promedio (DAP) obtenido en el cálculo de la solubilidad de CO_2 (fracciones molares) en n-alcanos líquidos de alto peso molecular usando la correlación dependiente de la densidad desarrollada en esta tesis (Ec. (5)) y modelos basados en ecuaciones de estado.	209
Tabla 10. Parámetros de los componentes puros empleados en el cálculo de GC-EoS.....	209
Tabla 11. Comparación entre las desviaciones absolutas promedio (DAP%) obtenidas en el cálculo de solubilidad de CO_2 (fracciones molares) en sustancias líquidas de alto peso molecular usando la (Ec. 5) o el modelo GC-EoS.....	210

Lista de Figuras

Lista de figuras

Capítulo II

Figura 1. Diagrama de fases P-T de una sustancia pura.....	58
Figura 2. Diagramas de fase de una mezcla binaria A+B.	61
Figura 3. Diagrama de fase T-x-y para tres presiones ($P_a < P_b < P_d$).	62
Figura 4. Diagrama de fases líquido-líquido (temperatura vs. composición) para dos líquidos parcialmente miscibles.....	63
Figura 5. (a) Ejemplo de un triángulo equilátero para ubicar los puntos de concentración de un sistema ternario A + B + C. (b) Propiedades geométricas en el triángulo de concentraciones.	66
Figura 6. Diagramas ternarios: a) Tipo I; b) Tipo II.	67
Figura 7. Desviación estándar $STD\% = 100 * \sqrt{\sum [(x^{exp} - x^{cal}) / x^{exp}]^2 / NP}$ en la composición de la fase líquida de mezclas binarias n-alcano + CO ₂ usando (■) parámetros de interacción parafina-CO ₂ originales [29] y (●) parámetros re-ajustados para compuestos de alto peso molecular [18]..	80
Figura 8. Comparación entre la composición de la fase líquida calculada y la experimental [43-46] en mezclas de ácidos grasos y CO ₂ : ácido caproico a (●) 333 K y (○) 353 K; ácido laurico a (+) 333 K; ácido palmítico a (△) 353 K y (▲) 373 K; ácido oleico a (*) 313 K, (□) 333 K y (■) 353 K. Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS.	82
Figura 9. Constantes de equilibrio experimental y calculada (k_{eq} = fracción en peso en la fase vapor / fracción en peso en la fase líquida) para etiloleato a (x) 313 K, (+) 323 K y (*) 333 K [47], trioleín a (●) 313 K [43] y (○) 333 K [48], α -tocoferol a (△) 313 K [49] y (▲) 333 K [50], escualeno a (□) 313 K [51] en mezclas binarias con CO ₂ . Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS.....	83

Figura 10. Solubilidades experimental y calculada en CO ₂ de etiloleato (■) a 323 K [47], escualeno (□) [51], α -tocoferol (△) [49] y trioleín (▲) [43] a 313 K, ácido oleico (*) a 333 K [43], monoleín (○) a 333 K y dioleín (●) a 323 K [52]. Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS..	84
Figura 11. Diagrama de fases para un componente puro.	86

Capítulo III

Figura 1. Esquema del sistema estático de medición de equilibrio de fases. C: celda de volumen variable; P: pistón; GMP: generador manualde presión; AM: agitador magnético; VV: ventana de vidrio; L: luz; RE: resistencias eléctricas; GCM: generador de campo magnético; ST: sensor de temperatura; CT: controlador de temperatura;SP: sensor de presión; IP: indicador de presión; E: reserva de etanol; R CO ₂ : reserva de CO ₂ ; V: válvula on-off; VMM1 y VMM2: válvulas micrométricas de muestreo; MP: medidor de presión.....	107
Figura 2. Celda de equilibrio para alta presión.....	108
Figura 3. Pistón de acero inoxidable con uno de los dos sellos Polypak®	108
Figura 4. Vista frontal de la celda de equilibrio. a) Ventana de vidrio b) Tapa rosca c) Chaqueta de aluminio d) Campo magnético.	109
Figura 5. Sistema de control de temperatura a) Controlador de temperatura b) Resistencia termométrica.	109
Figura 6. Sistema de medición de presión a) Transductor de presión b) Indicador de presión.	110
Figura 7. Corte transversal de la Celda de Equilibrio. 1. Línea de muestreo de la fase líquida o pesada. 2. Línea de alimentación de los líquidos y de muestreo de la fase de vapor o liviana. 3. Interior de la celda donde se introducen las sustancias. 4. Tapa rosca. 5. Sello O' ring. 6. Ventana de vidrio. 7. Arandela. 8. Sello Polypak. 9. Pistón. 10. Agitador magnético.	111
Figura 8. Detalles del vial utilizado para recoger muestra: a. Vial de vidrio, b. Entrada de la muestra. c. Salida de CO ₂ , d. Trampa de frío	112

Figura 9. Detalles del sistema diseñado para medir la cantidad de CO ₂ presente en la muestra: a. Válvula de entrada de CO ₂ , b. Columna de CO ₂ , c. Columna de líquido, d. Solución acuosa saturada de sulfato de sodio	113
Figura 10. Diagrama ternario del equilibrio entre fases (fracciones en peso) para el sistema CO ₂ + etanol + agua a 333.15 K y 10 MPa. (△) Lim et al. [120]; (□) Budich et al. [121]; este trabajo: (○) composición global y (●) composición de la fase líquida en equilibrio; (—) líneas de unión experimentales.	114
Figura 11. Detalle del vial utilizado para muestrear la fase supercrítica del sistema binario escualeno + CO ₂	115
Figura 12. Determinación de la solubilidad de escualeno en CO ₂ a 323 K y 20 MPa	116
Figura 13. Esquema de la planta piloto de EFS-CC usada en el presente estudio. CCS, Sistema de control computarizado; SR, depósito de la muestra; P1, bombea la muestra líquida; P2, bomba del modificador, P3, bomba del CO ₂ ; SP, precalentador de la muestra; CP, precalentador del CO ₂ ; CEC, columna de extracción en contracorriente; SV, válvula de seguridad; S1, separador 1; S2, separador 2; MFM, caudalímetro; CT, Trampa de enfriamiento; V1, V2, V3, válvulas micrométricas; T, nivel superior de introducción de la muestra; M, nivel medio de introducción de la muestra; B, nivel inferior de introducción de la muestra.	120

Capítulo IV

Figura 1. Solubilidad del escualeno (fracción en peso, w_2) en CO ₂ supercrítico: comparación entre los datos experimentales reportados en la literatura y los datos medidos en este trabajo: ×, ref [60] y [61], T = (313 a 323) K; □, ref [66], T = (313 a 373) K; △, ref [67], T = (313 a 323) K; ●, este trabajo, T = (313 a 333) K.	132
Figura 2. Solubilidad de escualeno en CO ₂ SC (fracción en peso, w_2): variación con la temperatura según los diferentes grupos de datos: (a) ref [51] y [128]; (b) ref [132]; (c) ref [133]; (d) este trabajo. Símbolos: ○, T = 313 K; ▲, T = 323 K; □, T = 333 K; ●, T = 363 K.	133

- Figura 3.** Constantes de equilibrio del escualeno (k_2 = fracción en peso en la fase supercrítica / fracción en peso en la fase líquida): ○, este trabajo, $T = 313$ K; □, este trabajo, $T = 333$ K; ●, refs [51] y [128], $T = 313$ K; ■, refs [51] y [128], $T = 333$ K; - - -, GC-EoS con los parámetros originales [34]; — —, GC-EoS con los parámetros ajustados por Vázquez et al [32]; ———, GC-EoS con los nuevos parámetros ajustados en este trabajo137
- Figura 4.** Equilibrio entre fases del sistema Escualeno + CO₂: (a) Fracción en peso del CO₂ (w_1) en la fase líquida; (b) Fracción en peso del escualeno (w_2) en la fase supercrítica. Datos medidos en este trabajo: ○, $T = 313$ K; ▲, $T = 323$; □, $T = 333$ K. Representación del modelo GC-EoS utilizando los parámetros ajustados en este trabajo: - - -, $T = 333$ K; — —, $T = 323$ K; ———, $T = 313$ K.139
- Figura 5.** Diagrama de fases de la mezcla pseudo-ternaria Aceite de Girasol + Etanol + CO₂ a 313 K y 13 MPa. (—■—) Líneas de unión experimentales L+L; (—▲—) líneas de unión experimentales L+FSC; (★) fase homogénea experimental; (- - -) modelo GC-EoS.144
- Figura 6.** Diagrama de fases de la mezcla pseudo-ternaria Aceite de Girasol + etanol + CO₂ a 333 K y 20 MPa. (—■—) Líneas de unión experimental L+L; (—▲—) líneas de unión experimental L+FSC; (★) fase homogénea experimental; (- - -) modelo GC-EoS146
- Figura 7.** Cromatograma obtenido por HPLC-ELSD de la mezcla de glicéridos (MG) y de las fases líquida y supercrítica en equilibrio obtenidas a 323 K y 30 MPa. TG: triglicéridos; 1,3-DG: 1,3-diglicéridos; 1,2-DG: 1,2-diglicéridos; MO: monooleín.151
- Figura 8.** Solubilidad de la mezcla de glicéridos (51.9 %p/p monooleín) a (■) 313 K y (▲) 323 K. Comparación con los datos reportados por Nilsson et al [52] para la monooleín pura a (△) 323 K.152
- Figura 9.** Solubilidad de mono-, di- y triglicéridos en CO₂SC a 323 K. Datos experimentales [52]: (■) Monooleín; (▲) Dioleín; (●) Trioleín. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Monooleín; (- - -) Dioleín; (—) Trioleín.155
- Figura 10.** Solubilidad de triglicéridos en CO₂SC a 323 K. Datos experimentales: (△) Trilaurín [158]; (●) Trioleín [52]. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Trilaurín;(- - -) Trimiristín; (—) Trioleín.....156

Figura 11. Coeficientes de partición de los glicéridos ($k_i = y_i / x_i$), (a) 313 K y (b) 323K. Datos experimentales (este trabajo): (■) Monooleín; (▲) Diglicéridos; (●) Triglicéridos. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Monooleín; (---) Dioleín; (—) Trilaurín.	157
Figura 12. Diagrama ternario de equilibrio entre fases (fracciones molares) del sistema Etanol + Agua + CO ₂ . Símbolos llenos: densidad del CO ₂ de 693 a 723 kg/m ³ ; símbolos vacíos: densidad del CO ₂ de 261 a 295 kg/m ³ . Referencias para los distintos símbolos: (■) 313.2 K, 122 bar [120]; (▲) 333.2 K, 185 bar [120]; (●) 313.2 K, 101 bar [120]; (◆) 308.2 K, 98.5 bar [168]; (★) 323.2 K, 147.1 bar [168]; (☆) 333.2 K, 100 bar [121]; (○) 313.2 K, 79 bar [120]; (□) 323.2 K, 90.5 bar [120]; (△) 333.2 K, 101 bar [120]; (◇) 308.2 K, 74.1 bar [168]	161
Figura 13. Diagrama ternario de equilibrio entre fases (fracciones en peso) para el sistema pseudoternario CO ₂ + Bebida Alcohólica a densidad constante del CO ₂ . Símbolos llenos: densidad del CO ₂ = 850 kg/m ³ ; Símbolos vacíos: densidad del CO ₂ = 600 kg/m ³ . Referencia para cada símbolo (ver Tabla 12): (■) Exp. 1; (▲) Exp. 2; (●) Exp. 3; (◆) Exp. 4; (□) Exp. 5; (△) Exp. 6; (○) Exp. 7; (◇) Exp. 8.	163
Figura 14. Diagrama triangular de la mezcla Etanol + Agua + CO ₂ a 333 K y 10 MPa. (■) [18]; (□) [17]; (—) tendencia experimental; (·····) GC-EoS con los parámetros originales [30]; (- - - -) GC-EoS con los parámetros ajustados en este trabajo.	166
Figura 15. Equilibrio vapor-líquido del sistema ternario CO ₂ + Etanol + Agua a 333 K y 10 MPa: variación de la fracción en peso de etanol (base libre de CO ₂) en la fase vapor (supercrítica) con la fracción en peso de etanol (base libre de CO ₂) en la fase líquida (acuosa). (◆) [121]; (◇) [120]; (·····) GC-EoS con los parámetros originales [29]; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo	167

Figura 16. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla Etanol + CO ₂ : (a) composición de la fase líquida y vapor; (b) Composición de la fase vapor. (▲) 308 K [173]; (◇) 323 K [174]; (+) 323 K [175]; (◆) 353 K [176]; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo.	168
Figura 17. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria Agua + CO ₂ : (a) composición de la fase líquida; (b) composición de la fase vapor. Datos experimentales de Bamberger et al. [177]. (■) 323 K; (▲) 333 K; (◆) 353 K; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo.	169
Figura 18. Comparación de la desalcoholización experimental con CO ₂ SC de vino (10 % vol etanol) a 308 K y la simulación del proceso utilizando el modelo GC-EoS. Líneas sólidas: predicciones del modelo en función de la presión y para diferentes relaciones S/A. Ensayos experimentales: (○) 9.5 MPa, S/A = 9.0; (△) 9.5 MPa, S/A = 11; (×) 9.5 MPa, S/A = 30; (◇) 13 MPa, S/A = 12; (□) 18 MPa, S/A = 9.0	172
Figura 19. Temperatura de transición vs. fracción en peso de lactato de etilo para las mezclas binarias (■) Escualeno + Lactato de etilo y (□) Aceite de oliva + Lactato de etilo a presión atmosférica. Línea sólida: tendencia experimental. (×) Mezclas consideradas para el análisis de la composición de fases en el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario Escualeno + Aceite de oliva + Lactato de Etilo.....	179
Figura 20. Temperatura de transición vs. fracción en peso de lactato de etilo de la mezcla pseudo-binaria Escualeno:Triglicérido(30:70 p/p) + Lactato de etilo. (□) Datos obtenidos de acuerdo al procedimiento experimental descrito. Línea sólida: tendencia experimental; (■, ▲) datos obtenidos por análisis HPLC de las muestras líquidas	180

Capítulo V

Figura 1. Efecto de la densidad del CO ₂ sobre su solubilidad en hexadecano.....	186
Figura 2. Representación X _{CO2} vs. P _{CO2} de mezclas binarias de CO ₂ y líquidos orgánicos. (a) Mezclas con desviaciones positivas a la ley de Henry. (○) n-heptano (477.2 K); (■) etanol (313.4 K); (▲) 1-propanol (344.2 K); (×) benceno (313.2 K). Línea punteada: Ley de Henry para la mezcla CO ₂ + 1-propanol a 344.2 K (K _H = 0.031 MPa ⁻¹). (b) Mezclas con desviaciones negativas a la ley de Henry. (▲) 1-decanol (328.2 K); (■) n-hexadecano (343.2 K); (●) metiloleato (343.2 K). Línea punteada: Ley de Henry para la mezcla CO ₂ + 1-decanol a 343.0 K (K _H = 0.063 MPa ⁻¹).....	191
Figura 3. Correlación lineal ln(X _{CO2}) vs. ln(ρ _{CO2}) (Ec. 4) para mezclas binarias CO ₂ + sustancia que exhiben desviaciones positivas a la ley de Henry. (○) n-heptano (477.2 K); (■) etanol (313.4 K); (▲) 1-propanol (344.2 K); (×) benceno (313.2 K). ρ _{CO2} está dada en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	192
Figura 4. Variación de ln(X _{CO2}) con ln(ρ _{CO2}) para mezclas binarias de CO ₂ con algunos líquidos de alto peso molecular. (□) n-decano (310.9 K); (△) n-undecano (418.3 K); (▲) 1-decanol (328.2 K); (■) n-hexadecano (343.2 K); (●) metiloleato (343.2 K). ρ _{CO2} está dada en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	194
Figura 5. Correlación lineal entre ln(X _{CO2}) y ln(ρ _{CO2})/P (Ec. 5) para Mezclas binarias de CO ₂ con líquidos de alto peso molecular con desviaciones negativas a la ley de Henry. (▲) 1-decanol (328.2 K); (■) n-hexadecano (343.2 K); (●) metiloleato (343.2 K); (○) escualeno (333.0 K); (□) 1-hexadecanol (473.0 K).	198
Figura 6. Solubilidad de CO ₂ supercrítico en agua: representación de las Ec. (4) y (5) a (■) 323.2 K y (▲) 353.1 K. P está dada en MPa, ρ _{CO2} en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	198
Figura 7. Solubilidad de fluidos supercríticos (metano, etano y propano) en diferentes líquidos orgánicos: representación de la Ec. (4) y Ec. (5) para (▲) metano + benceno (420.9 K); (■) metano + n-hexano (377.6 K); (●) propano + etano (375.1 K) y (△) etano + ciclohexanol (333.2 K). P está dada en MPa, ρ _{CO2} en kg/m ³ y C = 1 kg/m ³	200

Figura 8. Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) para mezclas binarias de CO_2 con n-alcanos de alto peso molecular. (■) n-hexadecano [153], 323.15 K; (▲) eicosano [154], 339.1 K; (●) tetracosano [171], 423.2 K.	201
Figura 9. Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) para mezclas binarias de CO_2 con metil ésteres de ácidos grasos. (■) metil palmitato [213], 323.15 K; (▲) metil laureato [224], 323 K; (○) metil oleato [226], 333 K; (×) metil linoleato [223], 333 K.	202
Figura 10. Solubilidad de CO_2 SC en ácido oleico a 313 K. (a) Comparación entre los datos reportados por diferentes autores: (●) Zou et al. [223]; (▲) Bharath et al. [43]; (◆) Yu et al. [45]. (b) Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) obtenidos considerando separadamente cada conjunto de datos.	203
Figura 11. Diagrama de fases P-x-y para la mezcla CO_2 + etiloleato. Datos experimentales [37]: (■) 313 K y (●) 333 K. Líneas sólidas: valores obtenidos usando la ecuación de Chrastil (Ec. 2) para la solubilidad de etiloleato en CO_2 y la correlación desarrollada en este trabajo (Ec. 5) para la solubilidad de CO_2 en etiloleato. Líneas continuas: predicción de la GC-EoS.	211

Capítulo I: Introducción y Objetivos

1. Introducción

Las nuevas tendencias sociales hacia una alimentación sana, incluye el concepto de incorporar sustancias bioactivas naturales a los alimentos, lo que ha provocado una demanda creciente de productos de alto valor añadido, productos denominados “alimentos funcionales”. Esta nueva clase de alimentos además de aportar los nutrientes tradicionales, contienen ingredientes o principios activos que ayudan a reducir el riesgo de padecer algunas enfermedades crónicas y, en general, a mantener un buen estado de salud [1]. Este interés social por la alimentación y la salud, junto con las exigencias legales de restringir el uso de muchos solventes orgánicos, está obligando a los fabricantes a buscar nuevos procesos industriales, utilizando tecnologías limpias, evitando generar residuos, y trabajando a temperaturas moderadas para no alterar las propiedades nutricionales y organolépticas de los alimentos procesados, mejorando así la calidad de los productos.

La búsqueda constante de procesos alternativos aplicables al procesamiento de productos naturales, que no utilicen disolventes orgánicos o requieran de altas temperaturas, ha llevado a la tecnología supercrítica a ocupar un lugar importante en el sector alimentario. Las propiedades singulares de los fluidos supercríticos confieren a esta tecnología la característica de “tecnología limpia”. La facilidad con la que pueden modificarse las propiedades fisicoquímicas de estos fluidos, tales como densidad y difusividad, con la presión y la temperatura en las proximidades del punto crítico, o su polaridad, mediante la adición de cosolventes, posibilita la optimización de las condiciones en que va a tener lugar un proceso de separación o reacción, permitiendo obtener productos “a medida” que cumplan las especificaciones deseadas.

Desde el punto de vista industrial la tecnología de fluidos supercríticos ya ha alcanzado importantes aplicaciones en el campo de los alimentos, por sus

excelentes propiedades disolventes y de transporte, que posibilitan la realización de los procesos en condiciones favorables, tanto desde el punto de vista del producto como desde un punto de vista medioambiental, satisfaciéndose varios postulados de la química “verde”. Algunas de estas aplicaciones son la descafeinización del café en grano y de té, la extracción de aromas, antioxidantes y colorantes, la extracción de lúpulo para la elaboración de cerveza, la producción de extractos a partir de matrices vegetales, etc.

La utilización de fluidos supercríticos (FSC) como disolventes en operaciones de separación, preparación de materiales y reacciones homogéneas y heterogéneas son muchas de las aplicaciones que han despertado gran interés desde el punto de vista de la investigación, llevándose a cabo numerosos estudios en las últimas décadas. Entre ellos cabe citar la extracción de alcaloides de matrices vegetales [2], el desterpenado de aceites esenciales de cítricos [3-5], las aplicaciones en el campo de los aceites y productos derivados (una extensa revisión fue presentada recientemente por Sahenaa et al. [6]), la obtención de productos de bajo tenor graso y bajo colesterol [7], la obtención de principios activos de extractos herbales a partir de plantas aromáticas [8], la desalcoholización de bebidas alcohólicas [9-11], los procesos de síntesis enzimática [12-14], etc.

El solvente por excelencia en la tecnología de fluidos supercríticos, y particularmente para la industria de alimentos, es el dióxido de carbono (CO_2) debido a sus características de no ser tóxico, corrosivo, inflamable, ni contaminante. Químicamente es inerte y está considerado como GRAS (Generally Recognized As Safe). Sus constantes críticas son moderadas por lo que los procesos se llevan a cabo en condiciones de suaves, y su poder de disolución es fácilmente manipulable variando la presión y la temperatura de trabajo [15].

Otro disolvente verde que está ganando interés en la industria alimentaria como biodisolvente es el lactato de etilo. No es corrosivo, no es cancerígeno, no daña la capa de ozono y es fácilmente reciclable. Asimismo, está aprobado por la EPA (Environmental Protection Agency) como disolvente GRAS y por la FDA (Federal Drug Administration) como producto farmacéutico y como aditivo alimentario de sabor. Trabajos recientes de la literatura, sugieren la posibilidad de desarrollar nuevos procesos medioambientalmente limpios, eficientes y selectivos, para extraer compuestos bioactivos de matrices vegetales utilizando lactato de etilo puro. Por ejemplo, Ishida & Chapman [16], han demostrado que el lactato de etilo es un excelente solvente para ser utilizado puro en la extracción de carotenoides (licopeno del tomate, luteína del maíz, β -caroteno de zanahorias). Tombocan et al. [17] proponen un proceso que utiliza lactato de etilo para extraer esclareol de salvia con alta selectividad; agregando CO_2 a la mezcla lactato de etilo + esclareol se produce la precipitación de esclareol, actuando el CO_2 como un gas anti-solvente (proceso GAS).

Los procesos de separación utilizando disolventes como agentes de extracción o fraccionamiento se fundamentan en la redistribución de los componentes de la mezcla a tratar (materia prima del proceso) cuando la misma se pone en contacto con el disolvente. Si este contacto se lleva a cabo eficientemente, es decir a través de una gran superficie de contacto y durante el tiempo suficiente, la distribución de los componentes está determinada por el equilibrio termodinámico que se establece entre la fase sólida (semillas, hojas, tallos) o líquida (aceites, bebidas alcohólicas) que constituye la materia prima, y el disolvente utilizado como agente de extracción. Así, para estudiar o desarrollar un nuevo proceso de separación es fundamental conocer el equilibrio entre fases del sistema, determinando las condiciones de temperatura y presión que permiten lograr una recuperación eficiente y selectiva de las sustancias de interés.

Por otro lado, el auge de la tecnología de FSC y la vinculación de muchas de sus aplicaciones al equilibrio entre fases, ha planteado a los expertos en

termodinámica la necesidad de desarrollar modelos capaces de representar el equilibrio entre fases a altas presiones, para que éstos puedan ser incorporados a simuladores comerciales. La gran cantidad y diversidad de compuestos presentes en los productos alimentarios, y su consecuente problemática caracterización química, dificulta este proceso. En este sentido, el concepto de solución de grupos ha demostrado ser una herramienta adecuada para representar los productos derivados de la industria oleaginosa [18], antioxidantes naturales [19], y así simular y optimizar los procesos de extracción supercrítica [20].

El trabajo de investigación realizado en esta tesis contribuye al conocimiento científico sobre el equilibrio entre fases de compuestos alimentarios y solventes verdes, aportando nuevos datos experimentales y desarrollando modelos termodinámicos para su representación, aplicables al estudio de nuevos procesos de extracción en el campo de los alimentos.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Generales:

- ✓ Implementar un sistema y una metodología experimental para medir adecuadamente el equilibrio entre fases (líquido-líquido y líquido-gas) a altas presiones.
- ✓ Obtener nuevos datos experimentales sobre el equilibrio entre fases de compuestos o sistemas alimentarios y solventes verdes, para contribuir al conocimiento básico que permite comprender y mejorar los procesos de separación por contacto en equilibrio.
- ✓ Desarrollar modelos que permitan la representación del equilibrio entre fases de los sistemas estudiados, utilizando los datos experimentales obtenidos así como otros datos de la literatura.

2.2 Objetivos Específicos:

Desde el punto de vista experimental:

- ✓ Obtener datos experimentales sobre el equilibrio entre fases en mezclas que contienen CO₂ supercrítico y sustancias típicamente presentes en aceites, sus derivados o residuos industriales. Específicamente, datos experimentales de las composiciones en equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria Escualeno + CO₂, la mezcla pseudo-ternaria Aceite de Girasol + Etanol + CO₂ y el sistema pseudo-cuaternalario Monoglicérido + Diglicérido + Triglicérido + CO₂.
- ✓ Explorar potenciales aplicaciones del lactato de etilo como solvente verde en el campo de la industria del aceite.

- ✓ Estudiar el equilibrio Agua + Etanol + CO₂ como mezcla modelo para la desalcoholización de bebidas alcohólicas utilizando CO₂ supercrítico.

Desde el punto de vista teórico:

- ✓ Representar los datos de equilibrio obtenidos mediante un modelo termodinámico basado en el concepto de contribuciones grupales. Extender y revisar la tabla de parámetros del modelo, generando una matriz confiable, que pueda ser utilizada en las condiciones típicas de operación de los procesos de separación y fraccionamiento de (a) lípidos con CO₂ supercrítico y (b) bebidas alcohólicas y CO₂ supercrítico.
- ✓ Desarrollar y verificar un modelo termodinámico para simular el proceso de desalcoholización de bebidas con CO₂ supercrítico en columna rellena en contracorriente.
- ✓ Estudiar la solubilidad de los fluidos supercríticos en solventes orgánicos, desarrollando correlaciones prácticas para el cálculo y modelización.

Capítulo II: Fundamentos Teóricos

1. Equilibrio entre fases: criterio de isofugacidad de Gibbs

El equilibrio entre fases obedece a las leyes de la termodinámica y son varios los criterios que deben satisfacerse para que en un sistema exista un estado de equilibrio. Los criterios de equilibrio térmico y mecánico internos establecen simplemente que la temperatura y la presión resulten uniformes en todo el sistema; estos criterios se aceptan sin mayor discusión. Las restricciones vinculadas a la composición de las fases en equilibrio, impuestas por la termodinámica para estados de equilibrio interno de sistemas multifásicos y multicomponentes, fueron derivadas por Gibbs en 1961 [21].

El criterio general para el equilibrio entre fases establece que un sistema de múltiples fases a la misma T y P está en equilibrio cuando el potencial químico (μ) de cada especie química es el mismo en todas las fases. Así, para π fase y N especies químicas se expresa:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3 \dots, N) \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que el potencial químico de un componente i de una mezcla es igual a su energía libre parcial molar ($\mu_i = \bar{G}_i$) y que \bar{G}_i se vincula con la fugacidad del componente en la mezcla (\hat{f}_i) a través de:

$$d\bar{G}_i = -RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2)$$

se deduce que:

$$d\mu_i = -RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante}) \quad (3)$$

Integrando la Ecuación. (3) se tiene que:

$$\mu_i = -RT \ln \hat{f}_i + \theta_i \quad (4)$$

donde θ_i es una constante que depende sólo de la temperatura. Como todas las fases están a la misma temperatura, la sustitución de la Ec. (4) en la Ec. (1) conduce a:

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

Este último criterio para el equilibrio de fases requiere que para que un sistema de múltiples fases, a la misma T y P , se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases. La Ecuación (5), conocida como criterio de iso-fugacidad o equi-fugacidad, es de gran utilidad práctica para resolver problemas de equilibrio de fases, puesto que la fugacidad puede calcularse a través de datos presión-volumen-temperatura (datos PVT) tal como se describe a continuación.

1.1 Fugacidad y coeficiente de fugacidad

El coeficiente de fugacidad de una sustancia pura ϕ_i se define como la relación entre la fugacidad y la presión:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (6)$$

Análogamente, para el componente i de una mezcla:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (7)$$

Debido a que la fugacidad tiene las unidades de la presión, los coeficientes de fugacidad son adimensionales. Los valores de ϕ_i y $\hat{\phi}_i$ se pueden obtener a partir de datos PVT :

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ y } x \text{ constantes}) \quad (8)$$

donde Z_i es el factor de compresibilidad ($Z_i = PV_i/RT$)

En forma similar:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (9)$$

donde $\bar{Z}_i = P\bar{V}_i / RT$ y \bar{V}_i es el volumen parcial molar del componente i .

Nótese que para un gas ideal $\bar{Z}_i = Z_i = 1$, y por lo tanto $\phi_i = \hat{\phi}_i = 1$.

2 Regla de las fases y diagramas de fases

2.1 Regla de las fases y diagramas de fases para un componente puro

Fase es toda porción de un sistema heterogéneo; posee la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye, y una interfase definida con toda otra fase vecina. Debe diferenciarse el concepto de componente del concepto de fase. Componente se refiere al tipo de material o sustancia química que se distingue de otra por su estructura química, así como por sus propiedades físicas y químicas específicas. Una fase puede contener uno ó varios componentes. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y propiedades cada una, así como con una clara superficie de separación (interfase) entre ellas.

Dos o más fases se encuentran en equilibrio cuando están a la misma temperatura, a la misma presión, y cuando la composición de cada una de ellas se mantiene invariante. Este equilibrio es de tipo dinámico. Esto significa que, por ejemplo, cuando una fase líquida está en equilibrio con una fase vapor, la

velocidad de evaporación de un dado componente desde la fase líquida a la fase vapor es igual a la velocidad con que condensa desde la fase vapor a la fase líquida.

El equilibrio entre fases puede corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto sólido en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc.

El comportamiento de estos sistemas en equilibrio puede representarse por medio de gráficos que se conocen como diagramas de fases: se obtienen representando la composición de las fases en equilibrio en función de la presión y temperatura del sistema. Los diagramas de fases son ampliamente utilizados por científicos e ingenieros para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de las mezclas y de los procesos de separación.

En 1875 J. Willaid Gibbs postuló la regla de las fases que vincula el número de fases (π), componentes (N) y grados de libertad (F) de un sistema de uno o más componentes en equilibrio:

$$F = N - \pi + 2 \quad (10)$$

El número de grados de libertad (o varianza) es el número de variables intensivas (presión, temperatura y composición) que pueden ser alteradas independientemente y arbitrariamente sin provocar la desaparición o formación de una nueva fase. F puede calcularse utilizando la regla de las fases, cuando el equilibrio entre las fases no está influenciado por la gravedad, fuerzas eléctricas o magnéticas, es decir, sólo está determinado por la temperatura, presión y concentración del sistema.

El número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es $N+2$, es decir para condiciones invariantes ($F = 0$).

La Figura 1 muestra el diagrama de fases de una sustancia pura ($N=1$). En el diagrama de la figura las curvas AB, BD y BC corresponden a valores de presión y temperatura en las que coexisten dos fases: en AB coexisten en equilibrio sólido y gas; la curva AB es la curva de presión de vapor del sólido (curva de sublimación). En BD coexisten en equilibrio sólido y líquido (curva de fusión) y en BC coexisten en equilibrio líquido y gas (curva de ebullición).

El punto B marca los valores de presión y temperatura en los que coexisten tres fases, sólido, líquido y gas, y se denomina Punto Triple. Este punto, que indica la temperatura mínima a la que el líquido puede existir, es característico de cada sustancia, y puede emplearse como referencia para calibrar termómetros.

El punto C indica el valor máximo de temperatura y presión (T_C, P_C) en el que pueden coexistir en equilibrio dos fases, y se denomina Punto Crítico. La temperatura crítica T_C representa la temperatura máxima a la cual se puede licuar el gas simplemente aumentando la presión. Fluidos en condiciones de temperatura y presión por encima de (T_C, P_C) se denominan fluidos supercríticos.

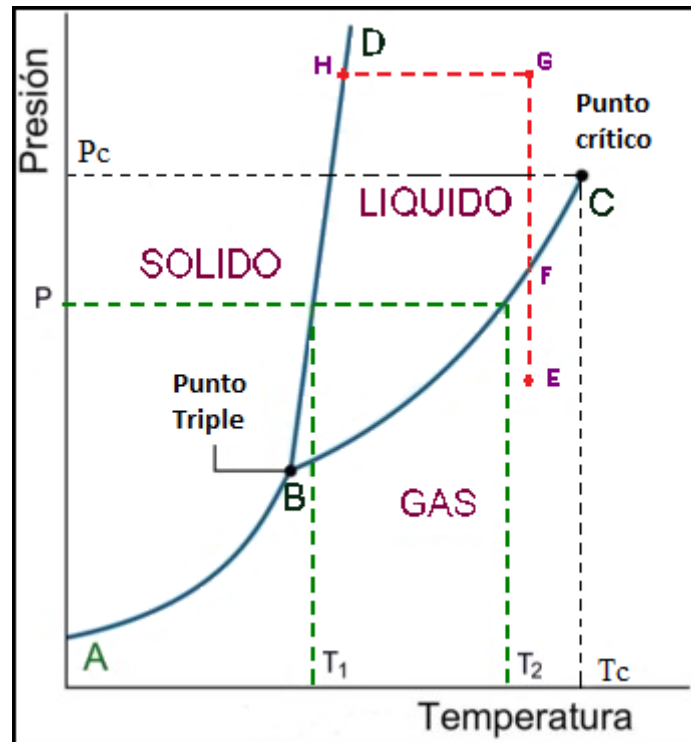


Figura 1: Diagrama de fases P - T de una sustancia pura.

Los diagramas Presión-Temperatura (diagrama P - T) de un solo componente (como el de la *Figura 1*) contienen zonas de una fase homogénea separados por las curvas de dos fases. Una transición de fase corresponde al paso desde una zona a otra. A lo largo de la transición, el sistema contiene dos fases en equilibrio, y su estado viene representado por un punto sobre una curva de dos fases.

La descripción cualitativa, discutida en los párrafos anteriores, sobre el diagrama P - T de una sustancia pura puede resumirse matemáticamente aplicando la regla de las fases para $N=1$:

- * En el punto de triple (punto B en el diagrama) coexisten tres fases (sólido, líquido y vapor) en equilibrio, luego:

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

Es decir, para mantener las tres fases en equilibrio no se puede cambiar ninguna de las variables (presión o temperatura). Por lo tanto, el punto triple es invariante, único sobre el diagrama P - T .

- * En un punto de la curva de fusión sólido-líquido (H):

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

Una variable (temperatura o presión) se puede cambiar manteniendo aún el sistema con dos fases que coexisten en equilibrio. Para una presión determinada, sólo hay una temperatura en la que las fases sólida y líquida coexisten.

- * En un punto dentro de la zona de fase homogénea (E):

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

Dos variables (temperatura y presión) se pueden cambiar independientemente y el sistema permanece en fase homogénea.

2.2 Sistemas binarios: equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.

Cuando el sistema está formado por más de una sustancia, es importante determinar cómo varía la composición de las fases en equilibrio ante variaciones de la temperatura, la presión y/o la composición inicial del sistema. Estos cambios son los que permiten operaciones unitarias ampliamente conocidas y utilizadas industrialmente, como son la destilación y la extracción.

En el caso de dos componentes en el sistema, la regla de las fases resulta:

$$F = 4 - \pi$$

Luego, para representar gráficamente el campo de estabilidad de una región homogénea (monofásica) se requieren 3 variables, lo que hace necesario el sistema en un diagrama tridimensional. Por conveniencia se suele mantener una

variable (presión, temperatura o composición) constante y se representan diagramas de fases bidimensionales, que son los cortes transversales de la representación tridimensional.

Equilibrio líquido-vapor (ELV)

Una forma sencilla de construir el diagrama P - T de una mezcla binaria (A+B) es a través de la representación de datos de equilibrio sobre un plano presión-composición a diferentes temperaturas. Si A es el componente más volátil y los datos de equilibrio corresponden a una temperatura menor que T_{CA} , el diagrama P - x - y tendrán la forma indicada en la Figura 2a (siendo x e y , respectivamente, la fracción molar del componente B en la fase líquida y vapor). Si en cambio los datos de equilibrio corresponden a temperaturas mayores que T_{CA} , los diagramas serán como en la Figura 2b. En el primer caso, las curvas de puntos de rocío y burbuja se interceptan en los extremos de composición (es decir, para $x = 0$ y para $x = 1$), a la presión de vapor de los componentes puros a la temperatura estudiada. En el segundo caso, el componente más volátil (A) está es estado supercrítico, de modo que la envolvente líquido-vapor no corta el eje $x = 0$, puesto que para el componente A puro no puede existir equilibrio líquido-vapor por encima de su punto crítico. En este caso, el punto de intersección de las curvas de rocío y de burbuja corresponde al punto crítico de la mezcla binaria (punto C en la Figura 2b), es decir el punto donde convergen una fase líquida y una fase vapor con la misma composición.

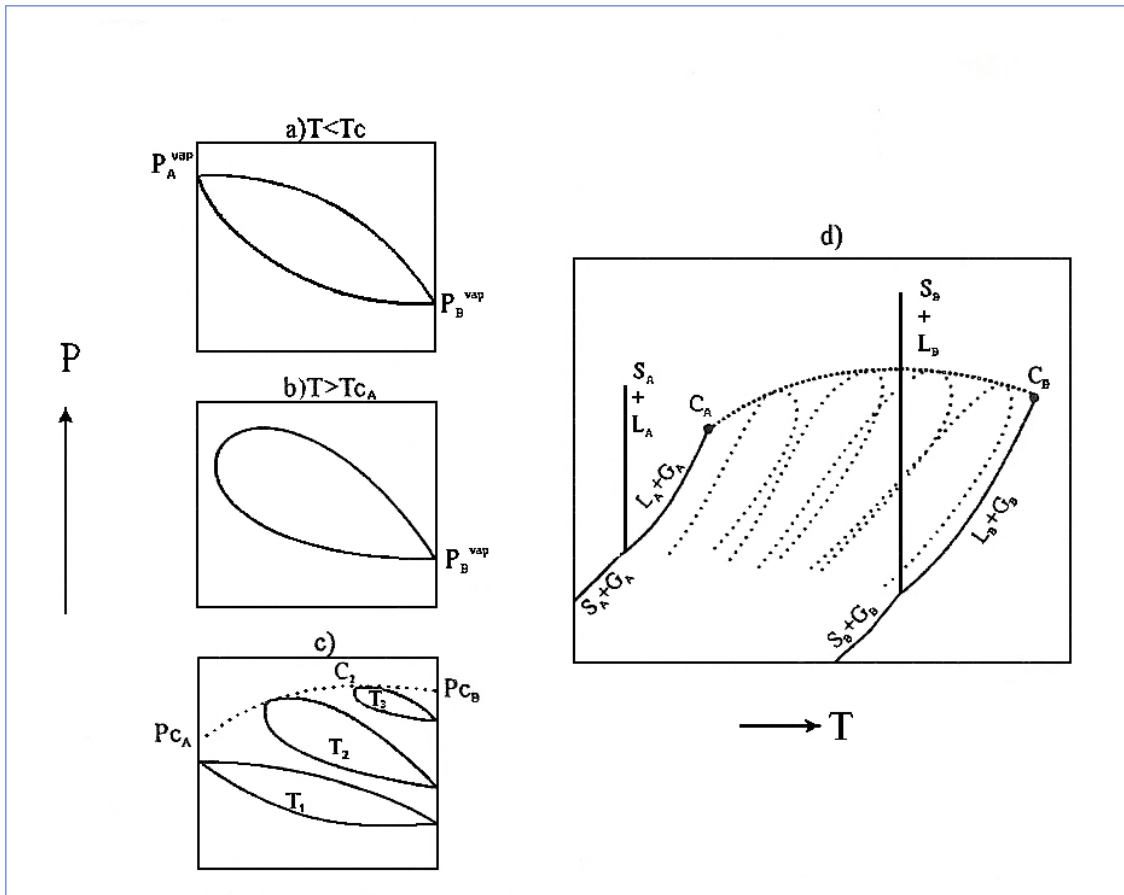


Figura 2: Diagramas de fase de una mezcla binaria A+B

Tendremos una figura similar a la Figura 2b para cada $T > T_{cA}$ y el punto crítico de la mezcla se encontrará a composiciones cada vez más cercanas a la del componente puro B (ver Figura 2c). Como el punto crítico de cada mezcla no necesariamente está ubicado en un extremo de la zona bifásica, puede existir líquido-vapor por encima de dicho punto (a diferencia de lo que sucede con un compuesto puro). Si vamos nuevamente al plano P - T y unimos con una línea todos los puntos críticos C de la mezcla, obtendremos el locus crítico de la mezcla binaria (A+B) como se muestra en la Figura 2d. El locus crítico se indica por medio de la curva punteada gruesa, y como dijimos, sus extremos corresponden a los puntos críticos de los componentes puros (C_A y C_B). Las líneas punteadas finas corresponden a envolventes de fase de composición constante (isopletras).

Por ejemplo, la extracción supercrítica de aceites se lleva a cabo por encima del punto crítico del CO_2 , pero por debajo del punto crítico de la mezcla, por lo tanto existirá dos fases (líquida y supercrítica) y los componentes del aceite se repartirán entre estas dos fases hasta alcanzar la condición de equilibrio.

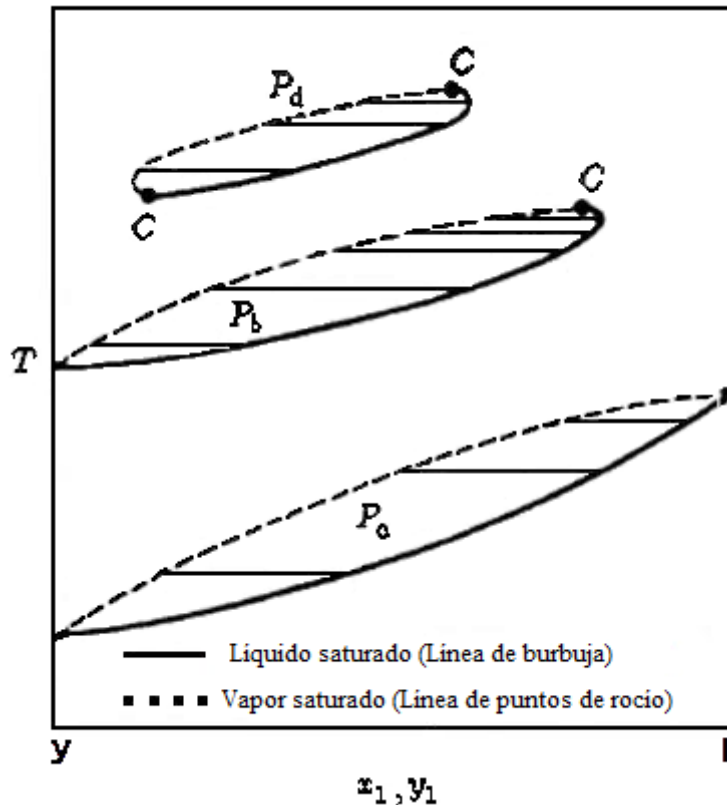


Figura 3: Diagrama de fase T - x - y para tres presiones ($P_a < P_b < P_d$)

Otra forma de representar el equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias es a través de diagramas T - x - y para condiciones de presión constante (ver Figura 3).

Equilibrio líquido-líquido (ELL)

Siempre que se agitan cantidades arbitrarias del etanol y agua en un embudo de separación a temperatura ambiente, se obtiene un sistema con una sola fase líquida. El agua y el etanol son solubles entre si en cualquier proporción, por lo que se dice que son *totalmente miscibles*. Cuando se agitan cantidades similares

de 1-butanol y agua a temperatura ambiente, se obtiene un sistema formado por dos fases líquidas: una de ellas es agua con una pequeña cantidad de 1-butanol disuelto, y la otra es 1-butanol con una pequeña cantidad de agua disuelta. Estos dos líquidos son *parcialmente miscibles*, lo que significa que cada uno se disuelve en el otro hasta alcanzar un límite máximo.

La forma más común de representar el equilibrio entre fases de líquidos parcialmente miscibles (A y B) es a través de un diagrama de fases a presión constante, representando la temperatura del sistema frente a la composición de las fases.

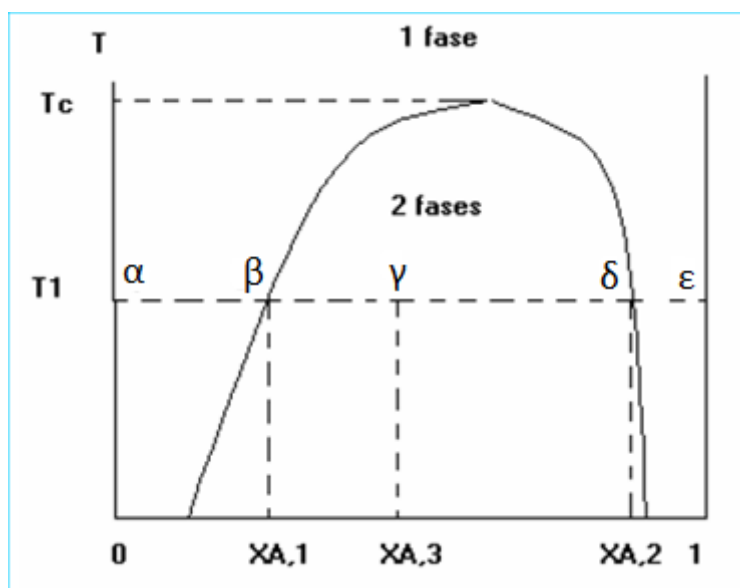


Figura 4: Diagrama de fases líquido-líquido (temperatura vs. composición) para dos líquidos parcialmente miscibles.

Partimos del líquido B puro y se añade líquido A gradualmente, manteniendo constante la temperatura en un valor T_1 (ver Figura 4). El sistema se encuentra inicialmente en el punto α (B puro) y se desplaza horizontalmente hacia la

derecha. A lo largo de $\alpha\beta$ existe una sola fase, una disolución diluida del soluto A en el disolvente B. En el punto β se alcanza la solubilidad máxima del líquido A en el líquido B a T_1 . Por lo tanto, al adicionar más A origina un sistema bifásico: la fase 1 es una disolución saturada de A en B cuya composición es $X_{A,1}$ y la fase 2 es una disolución saturada de B en A con composición $X_{A,2}$. La composición global del sistema bifásico en un punto cualquiera γ de esta zona es $X_{A,3}$ tal que $X_{A,1} < X_{A,3} < X_{A,2}$.

Si se sigue añadiendo más A, la composición global termina por alcanzar el punto δ , donde se ha añadido exactamente la cantidad de A necesaria para permitir que todo B se disuelva en A, formando una disolución saturada de B en A. Por lo tanto, a partir de δ el sistema vuelve a ser de una sola fase. Desde δ hasta ε sólo se diluye la disolución de B en A. Para alcanzar el punto ε es necesario una cantidad infinita de A.

Para este sistema de dos componentes y dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad es $F = 2$. Por lo tanto, como presión y temperatura son constantes a lo largo de la línea $\beta\delta$, cualquier mezcla de A + B cuya composición global esté comprendida entre $X_{A,1}$ y $X_{A,2}$ no es estable y se separa en dos fases de composición $X_{A,1}$ ($X_{B,1} = 1 - X_{A,1}$) y $X_{A,2}$ ($X_{B,2} = 1 - X_{A,2}$). Además, para el punto γ representado a modo de ejemplo en la *Figura 4*, hay más cantidad de fase 1 que de fase 2, puesto que γ está más cerca de β que de δ .

En el caso de la *Figura 4* al aumentar la temperatura, la composición de las fases líquidas en equilibrio se hacen más parecidas, la zona de inmiscibilidad líquido-líquido disminuye, hasta que se alcanza la temperatura crítica de la disolución por encima de la cual los líquidos son totalmente miscibles (UCST, *upper critical solution temperature*). Sin embargo, para algunos pares de líquidos, como por ejemplo agua + trietilamina, es una disminución de la temperatura la que conduce a una mayor miscibilidad, y la mezcla presenta una temperatura crítica inferior de solubilidad (LCST). También, existen casos donde

el sistema muestra una combinación de los comportamientos respecto de la temperatura descritos anteriormente (es decir, presentan una UCST y una LCST), como ocurre con el sistema nicotina + agua.

2.3 Sistemas ternarios

El equilibrio de fases de sistemas ternarios puede representarse gráficamente utilizando los llamados diagramas triangulares de Gibbs, que convenientemente por sus propiedades geométricas son triángulos equiláteros (Figura 5). Cada uno de los vértices del triángulo representa a un componente puro, las aristas los tres sistemas binarios y los puntos en el interior cubren todas las composiciones posibles de una mezcla ternaria (ver Figura 5a).

Si los lados del triángulo expresan las concentraciones de A, B y C (fracciones molares o porcentaje en peso), entonces la concentración de A, B y C de un punto P cualquiera en el interior del triángulo viene dada por:

$$x_A \text{ (concentración de A)} = CA'$$

$$x_B \text{ (concentración de B)} = AB'$$

$$x_C \text{ (concentración de C)} = BC'$$

Una transversal cualquiera, por ejemplo CQ en la *Figura 5b*, es el lugar geométrico de los puntos que cumplen la condición $x_A/x_B = \text{constante}$.

Una paralela a cualquier lado del triángulo, por ejemplo MN en la *Figura 5b* que es paralela a AB, debe satisfacer la relación que la suma de las concentraciones de los componentes ubicados en el lado paralelo es constante. Así, para MN se tiene $x_A + x_B = \text{constante} = 1 - x_C$.

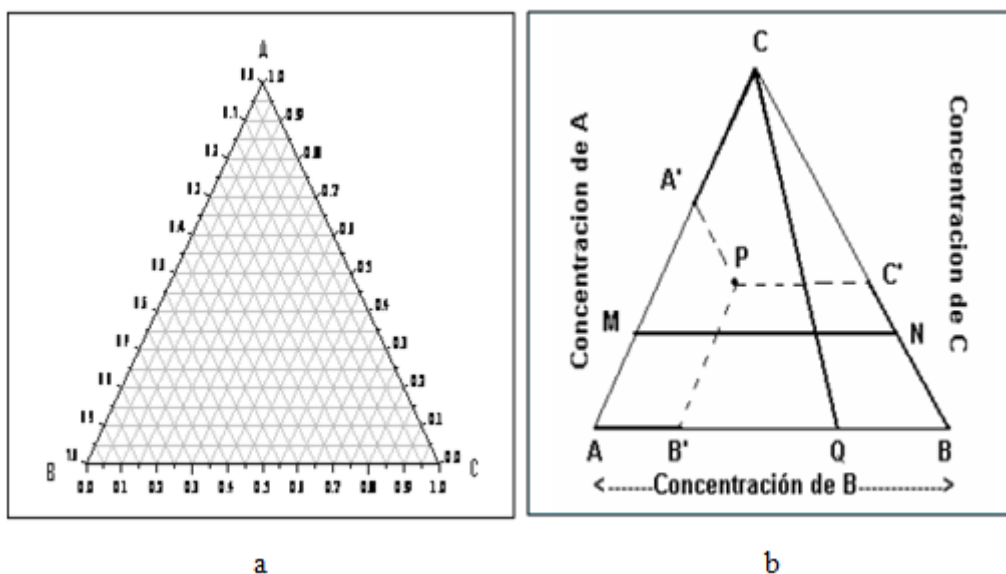


Figura 5: (a) Ejemplo de un triángulo equilátero para ubicar los puntos de concentración de un sistema ternario $A + B + C$. (b) Propiedades geométricas en el triángulo de concentraciones.

Fijando presión y temperatura, es posible graficar equilibrios de fase en todo el rango de composiciones de la mezcla. Sobre cada uno de los lados del triángulo se muestra el comportamiento de fases de los correspondientes sistemas binarios, y dependiendo del número de sistemas binarios que presentan miscibilidad limitada, se los clasifica en diagramas ternarios Tipo I, II y III. La Figura 6 muestra en forma esquemática el equilibrio ternario ABC Tipo I (Figura 6a) y Tipo II (Figura 6b), característicos de los sistemas que contienen un fluido en estado supercrítico; el componente A representa el solvente supercrítico, y B y C a los componentes de media y baja volatilidad, respectivamente. En el diagrama Tipo I sólo el binario AC presenta inmiscibilidad de fases, en tanto que los dos binarios restantes son miscibles a cualquier composición (los lados AB y BC no son interceptados por ninguna curva). En el diagrama Tipo II, la miscibilidad limitada se presenta en los binarios AC y AB. En estos diagramas, las curvas representan el límite entre la zona homogénea y heterogénea (área rayada) y se denominan *curvas binodales*. Las líneas rectas se denominan *líneas de unión* (tie-lines) y unen composiciones de fases de equilibrio líquido +

líquido, líquido + vapor o líquido + fluido supercrítico. Cuando ambas fases tienen la misma composición a la misma presión y temperatura, estamos en presencia de un *plait-point* (punto P, en la Figura 6a). Este punto es equivalente a un punto azeotrópico en destilación. Ninguna separación puede lograrse en este punto. Los sistemas Tipo II no presentan punto P.

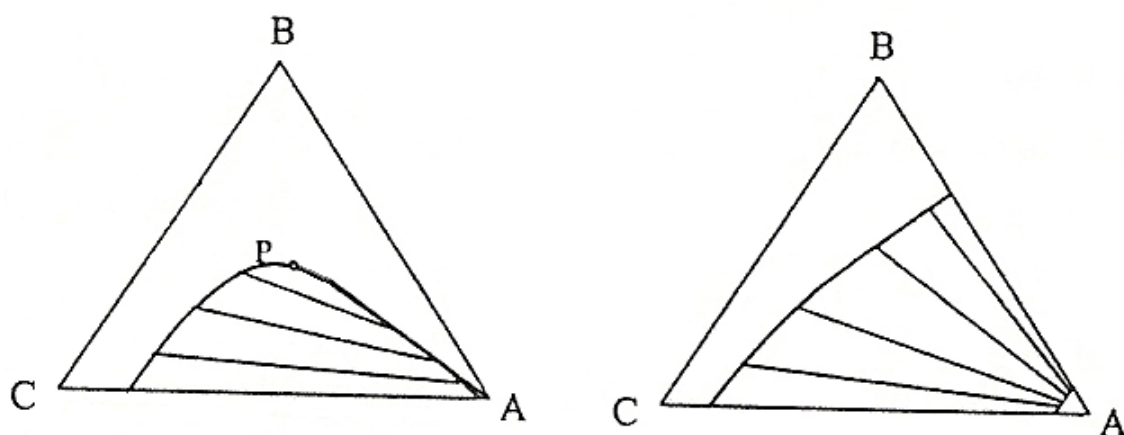


Figura 6: Diagramas ternarios: a) Tipo I; b) Tipo II.

De acuerdo a la regla de las fases, para un sistema de tres componentes ($N = 3$) el número de grados de libertad es $F = 5 - P$. Es decir que, si se especifica la temperatura y la presión, el sistema ternario puede exhibir hasta un número máximo de tres fases en equilibrio.

3. Representación del equilibrio entre fases mediante modelos termodinámicos

Los datos experimentales de equilibrio entre fases tienen indudablemente una gran importancia para el diseño de los procesos de separación. Sin embargo, es imposible pensar que la información experimental pueda cubrir todas las condiciones de temperatura y presión, así como todas las mezclas multicomponentes posibles. Por esto, el desarrollo de modelos con los fundamentos teóricos de la termodinámica (y su ajuste utilizando los datos experimentales disponibles) permite la extrapolación (predicción) a otras condiciones de operación y a otras mezclas, simplemente utilizando un ordenador.

Actualmente se encuentran disponibles una gran variedad de modelos que vinculan las propiedades PVT de un sistema multicomponente y, por lo tanto, pueden representar el equilibrio entre fases. Estos modelos se han desarrollado dependiendo de la naturaleza química de las sustancias que intervienen y de las interacciones que presentan entre sí. Indudablemente, la medición de datos experimentales de equilibrio es de suma importancia para determinar los parámetros de dichos modelos y verificar su capacidad de correlación y predicción.

Para el cálculo del equilibrio líquido + líquido (ELL) así como para el equilibrio líquido-vapor (ELV) existen dos tipos fundamentales de modelos termodinámicos:

- Modelos de coeficientes de actividad
- Ecuaciones de Estado (EdE)

3.1 Modelos para presiones bajas y moderadas

Para presiones bajas y moderadas se utilizan los *Modelos de coeficientes de actividad*. Éstos no pueden aplicarse al equilibrio entre fases con fluidos supercríticos debido a su naturaleza heterogénea, que trata a cada fase de forma diferente, y no pueden representar en forma continua las transformaciones en la región crítica. Por lo tanto, este tipo de enfoque no será discutido en este trabajo.

3.2 Modelos para altas presiones

Modelos basados en EdE. La inconsistencia que presentan los modelos basados en coeficientes de actividad no está presente en las EdE, siempre que la EdE sea capaz de representar simultáneamente las propiedades *PVT* del estado gaseoso y líquido.

El criterio de iso-fugacidad viene dado por:

$$\boxed{\phi_1^\alpha x_i = \phi_1^\beta y_i} \quad (11)$$

Cuando α y β corresponden a una fase líquida y supercrítica en equilibrio, x_i e y_i corresponden, respectivamente, a la fracción molar del componente i en dichas fases. Las EdE establecen la dependencia del coeficiente de compresibilidad z_i con las variables presión, temperatura y composición de la fase, de modo que los coeficientes de fugacidad de i en cada una de las fases pueden calcularse a través de la siguiente relación:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} \Big|_{T,x} \quad (12)$$

La ecuación de estado más simple es la de los gases ideales ($PV=RT$). Sin embargo, esta ecuación no es suficiente para describir el equilibrio de fases, puesto que para una condición dada de T y P se obtiene, a partir de esta ecuación, un sólo valor para V (correspondiente al volumen molar de una fase gaseosa). La introducción de consideraciones físicas en la ecuación de los gases perfectos, para considerar el volumen finito de las moléculas y las fuerzas de interacción entre las mismas, dio lugar a las llamadas EoS-cúbicas, ampliamente utilizadas en análisis de datos experimentales y aplicaciones de ingeniería, probablemente debido a su simplicidad matemática.

La EoS de van der Waals (1873) fue la primera ecuación capaz de describir la separación de fases y el punto crítico. La mayoría de las EoS-cúbicas son variaciones de la ecuación de van der Waals (vdW):

$$P = \underbrace{\frac{RT}{V-b}}_{\text{término repulsivo}} - \underbrace{\frac{a}{V^2}}_{\text{término atractivo}} \quad (13)$$

Los valores de a y b cuantifican, respectivamente, las fuerzas de interacción entre moléculas y el volumen de las mismas (co-volumen), y son función de los parámetros críticos: T_c y P_c .

Existe una familia de EdE similares a la ecuación de vdW. Todas pueden escribirse como la suma de un término atractivo y uno repulsivo. Básicamente, todas ellas mantienen el término repulsivo original de vdW, variando la contribución atractiva y la forma de calcular los parámetros a y b . Dos de las ecuaciones más ampliamente utilizadas, derivadas de la ecuación de vdW, son las ecuaciones de Redlich-Kwong (RK) (1949) y Peng-Robinson (PR) (1976). En la Tabla 1 se muestra estas ecuaciones junto con la definición de los parámetros a y b .

En 1972, Soave [22] introdujo en el cálculo del parámetro energético a una función, dependiente de la temperatura reducida $T_r=T/T_c$ y del factor acéntrico ω , para mejorar el ajuste de presiones de vapor de compuestos no-polares. Posteriormente, Mathias y Copeman [23] modificaron dicha funcionalidad reemplazando el factor acéntrico por tres nuevos parámetros característicos de cada compuesto, logrando una apropiada representación de las presiones de vapor de compuestos tanto no-polares como polares.

En cuanto al término repulsivo, cabe mencionar que este es significativamente importante cuando se trata de mezclas de componentes de tamaños disímiles, como es usualmente el caso en las mezclas de productos alimentarios con CO₂SC. Así, modelos diferentes al término repulsivo dado por la Ecuación (13), fundamentados en la termodinámica estadística, tales como el modelo de esfera dura propuesto por Carnahan-Starling [24] resultan más apropiados para la modelización de este tipo de mezclas.

Extensión de las ecuaciones de estado a mezclas: reglas de mezclado. La extensión de las EdE a mezclas requiere establecer un procedimiento para obtener los parámetros a y b de la mezcla. Las reglas de mezclado clásicas siguen la teoría de un fluido de vdW en la que una mezcla se considera como un fluido hipotético puro cuyo tamaño molecular y energía potencial son promedios de la composición de los tamaños y energías característicos de los componentes de la mezcla:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (\text{regla cuadrática}) \quad (14)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (\text{regla geométrica}) \quad (15)$$

En el cálculo de a se introduce un coeficiente de interacción binaria entre los componentes i y j (k_{ij}) como un parámetro ajustable, incrementando la capacidad del modelo de describir el equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, esto no es suficiente para la representación del equilibrio de mezclas de compuestos polares, o disímiles en tamaño y naturaleza química.

Es posible mejorar estas reglas de mezclado introduciendo el concepto de composición local de la teoría de dos fluidos de Scott (1956). Esta teoría introduce la idea de que la fracción molar de un componente en una fase en equilibrio, no es la misma en cualquier punto de la fase. Así, se definen composiciones locales en función de la composición global de la mezcla y de parámetros energéticos que tienen en cuenta las fuerzas intermoleculares existentes en la solución. El concepto de composición local constituye un intento semi-empírico por considerar una distribución no-aleatoria de las moléculas en la solución, y conduce a las ecuaciones de Wilson, NRTL (Non Random Two Liquids) y UNIQUAC, entre otras.

El enfoque de composición local sumado a la incorporación de la densidad de la mezcla en el cálculo del parámetro a (reglas de mezclado dependientes de la densidad) mejoran la calidad del modelado termodinámico de mezclas asimétricas y, por lo tanto, son especialmente aplicables al equilibrio entre fases con fluidos supercríticos.

Tabla 1. Ecuaciones más utilizadas derivadas de la ecuación de van der Waals.

a. Contribuciones atractiva y repulsiva de EdE-cúbicas seleccionada.

$P = P_{rep} + P_{att}$			(A)
VDW	$P_{rep,VDW} = \frac{RT}{v-b}$	$P_{att,VDW} = -\frac{a}{v^2}$	(B)
RK	$P_{rep,RK} = P_{rep,VDW}$	$P_{att,RK} = -\frac{a}{v(v+b)}$	(C)
PR	$P_{rep,PR} = P_{rep,VDW}$	$P_{att,PR} = -\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$	(D)

b. Parámetros energéticos y de volumen de algunas EdE-cúbicas.

	$a = a' \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_R)$	$b = b' \frac{RT_c}{P_c}$
VDW	$a' = 27/64$ $\alpha(T_R) = 1$	$b' = 1/8$
RK	$a' = 0.42748$ $\alpha(T_R) = 1$	$b' = 0.08664$
PR	$a' = 0.45724$	$b' = 0.07780$
	$\alpha(T_R) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_R)^{0.5}]^2$	
Modificación de Soave	$\alpha(T_R) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_R)^{0.5}]^2$	
Modificación de Mathias- Copeman	$\alpha(T_R) = \begin{cases} [1 + C_1(1 - T_R^{0.5}) + C_2(1 - T_R^{0.5})^2 + C_3(1 - T_R^{0.5})^3]^2; T_R < 1 \\ [1 + C_1(1 - T_R^{0.5})]^2; T_R > 1 \end{cases}$	

3.3 El concepto de contribuciones grupales

El objetivo básico de los modelos a contribución grupal es utilizar los datos de equilibrio entre fases existentes para predecir equilibrio entre fases de sistemas para los cuales no hay datos disponibles.

Los modelos a contribución grupal consideran a las moléculas como una colección de grupos funcionales y tratan a las mezclas como una solución de tales grupos. De este modo, debido a que con unos pocos grupos es posible describir la gran mayoría de compuestos químicos de interés, este enfoque reduce considerablemente la cantidad de datos necesarios para predecir el equilibrio entre fases de mezclas complejas.

Tanto las ecuaciones de estado como los modelos basados en coeficientes de actividad son utilizados en la predicción de equilibrio entre fases. aplicando métodos de contribuciones grupales. Los modelos termodinámicos de contribución grupal más representativos son: UNIFAC [25], MHV2 (Modified Huron-Vidal 2nd Order model [26], PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong model [27], LCVm (Linear Combination of Vidal-Michelsen mixing rules) [28] y GC-EoS (Group Contribution Equation of State) [29, 30].

3.4 La Ecuación de Estado de Contribuciones Grupales (Group Contribution Equation of State, GC-EoS)

Teóricamente el concepto de contribución por grupos permite la representación de un amplio rango de sustancias utilizando un reducido número de grupos funcionales. Así, el modelo GC-EoS tiene la ventaja de tener capacidad predictiva.

El modelo GC-EoS (Group Contribution Equation of State) desarrollado originalmente por Skjold-Jørgensen [29, 30] es una ecuación de estado con un término repulsivo o de volumen libre tipo Carnahan-Starling, y un término atractivo que es la versión grupal de la expresión NRTL, para la energía residual de Helmholtz (A). Así, este modelo articula la teoría de composiciones locales y las reglas de mezclado dependientes de la densidad, con el concepto de contribuciones grupales. Por lo tanto, es potencialmente aplicable al modelado del equilibrio entre fases de sistemas alimentarios con FSCs.

Este modelo es el que ha sido aplicado en este trabajo para representar los datos experimentales de equilibrio entre fases medidos experimentalmente.

En el modelo GC-EoS la energía residual de Helmholtz está descrita por dos términos, uno repulsivo o término de contribución de volumen libre, y uno atractivo de contribución de fuerzas intermoleculares:

$$A = A^{\text{fv}} + A^{\text{att}} \quad (16)$$

El de contribución de volumen libre está modelado asumiendo el comportamiento de esfera dura para las moléculas, caracterizando cada sustancia i por un diámetro de esfera dura d_i . Así, el término repulsivo se expresa según el modelo de esfera dura de Carnahan-Starling:

$$A^{\text{fv}} / RT = 3(\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_3)(Y - 1) + (\lambda_2^3 / \lambda_3^2)(-Y + Y^2 - \ln Y) + n \ln Y \quad (17)$$

donde:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \lambda_3}{6V}\right)^{-1} \quad \text{and} \quad \lambda_k = \sum_i^{NC} n_i d_i^k \quad (18)$$

NC es el número de componentes, n_i es el número de moles del componente i y V es el volumen total. La siguiente expresión generalizada que depende de la temperatura es asumida para d_i :

$$d_i = 1.065655 d_{ci} \{1 - 0.12 \exp[-2T_{ci}/(3T)]\} \quad (19)$$

donde d_{ci} es el diámetro de esfera dura crítico del componente puro, el cual es calculado como:

$$d_{ci} = (0.08943 RT_{ci} / P_{ci})^{1/3} \quad (20)$$

cuando el compuesto coincide con un grupo (por ejemplo CO_2). Aunque la Ec. (20) puede ser usada para calcular el diámetro de esfera dura crítico de moléculas que coinciden con grupos funcionales, para sustancias formadas por varios grupos el valor de d_{ci} se calcula según un punto de la curva de presión de vapor del componente puro, generalmente el punto normal de ebullición.

Para la evaluación de la contribución atractiva a la energía de Helmholtz, se deriva una versión grupal de la expresión NRTL dependiente de la densidad:

$$A^{att} / RT = - \frac{z}{2} \sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \sum_k^{NG} (\theta_k g_{kj} \tilde{q} \rho) / \sum_l^{NG} \theta_l \tau_{lj} \quad (21)$$

donde:

$$\theta_j = (q_j / q) \sum_i^{NC} n_i v_j^i \quad (22)$$

$$q = \sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \quad (23)$$

$$\tau_{ij} = \exp[\alpha_{ij} \Delta g_{ij} \tilde{q} / (RTV)] \quad (24)$$

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad (25)$$

NG es el número de grupos, z es el número de vecinos cercanos de un segmento (fijado en 10), ν_j^i es el número de grupos tipo j en la molécula i , q_j es el número de segmentos de área asignado al grupo j , θ_k la fracción de área del grupo k , \tilde{q} es el número total de segmentos de área, g_{ij} el parámetro de energía atractiva para las interacciones entre los grupos i y j , y α_{ij} el parámetro de no aleatoriedad NRTL ($\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$). Las interacciones entre los diferentes grupos se calculan según:

$$g_{ij} = K_{ij}(g_{ii}g_{jj})^{1/2} \quad (K_{ij} = K_{ji}) \quad (26)$$

con las siguientes dependencias de la temperatura para los parámetros de interacción:

$$g_{ij} = g_{ij}^* \left(1 + g_{ij}' \left(T/T_j^* - 1 \right) + g_{ij}'' \ln(T/T_j^*) \right) \quad (27)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^* \{ 1 + K_{ij}' \ln[2T/(T_i^* + T_j^*)] \} \quad (28)$$

siendo g_{ij}^* el parámetro de interacción a la temperatura de referencia T_i^* .

La GC-EoS [29, 30] fue desarrollada originalmente para componentes polares y no polares. Proporciona un método versátil para el cálculo de equilibrio de fases en mezclas con varios componentes. El método requiere sólo ciertas propiedades de los componentes considerados, fácilmente accesibles, a saber, sus temperaturas y presiones críticas y su composición por grupos, siempre que todos los parámetros de grupos puros y de interacción grupal estén disponibles en la tabla de parámetros del modelo. No hay límite teórico de la máxima presión de aplicabilidad del modelo. Sin embargo, hay un límite práctico que corresponde a la presión a la cual ocurre una transición sólido-fluido. Con respecto al estado fluido la GC-EoS puede ser aplicada, en principio, hasta valores de alta presión. Sin embargo, la tabla de parámetros originales de la GC-EoS ha demostrado que proporciona una representación satisfactoria del equilibrio entre fases en un

amplio rango de temperaturas pero a presiones por debajo de los 25-30 MPa. Con el objetivo de incluir compuestos de alto peso molecular, revisiones recientes de su tabla de parámetros han permitido una buena representación del equilibrio entre fases por encima de los 40 MPa [31, 32] para los sistemas considerados en estas revisiones.

Desde el desarrollo del modelo GC-EoS varios autores han reportado nuevos parámetros [29-41], extendiendo considerablemente el número y tipo de sistemas que pueden ser representados. Por ejemplo, Pusch y Schmelzer presentaron parámetros para grupos de olefina [34]; Schmelzer et al. [35] reportó parámetros de grupo puro y de interacción binaria para el grupo fenol ACOH; Espinosa et al. [31] extendió el modelo para incluir los grupos ester CH_2COO , éter CH_2O y triglicérido $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CHCOO}$, etc. Así, la tabla de parámetros ha sido considerablemente ampliada en los últimos años; una revisión y resumen de todos los parámetros disponibles ha sido presentada recientemente por Fornari [18].

3.4.1 La tabla de parámetros del modelo GC-EoS

La Tabla 2 explica cuáles son los parámetros moleculares y grupales del modelo GC-EoS. Como se mencionó anteriormente, los correspondientes parámetros grupales están reportados en Fornari [18]. Además de los grupos básicos parafinas, olefinas y grupos aromáticos, muchas funciones químicas tales como alcohol, cetona, aldehído, éster, éter, fenol, clorados aromáticos, etc. también están disponibles actualmente en la literatura. Adicionalmente, gases industriales importantes tales como CO_2 , metano, etano, amonio, hidrógeno, nitrógeno, etc. también están incluidos en la tabla de parámetros del modelo GC-EoS.

Tabla 2. Parámetros moleculares y grupales del modelo GC-EoS.

Parámetros moleculares	T_c : temperatura crítica
	P_c : presión crítica
	d_c : diámetro crítico de esfera dura (parámetro del término repulsivo)
Parámetros energéticos grupales	g, g', g'' : energía de interacción entre grupos del mismo tipo
	k_{ij}, k'_{ij} : parámetros de interacción entre grupos de distinto tipo (simétrico)
	α_{ij}, α_{ji} : parámetros de distribución no aleatoria (asimétrico)
Otros parámetros grupales	T^* : temperatura de referencia
	q : superficie de interacción energética

Usando los parámetros reportados por Fornari [18], se puede representar el equilibrio entre fases de un gran número de mezclas binarias o multicomponentes. La extrapolación a temperaturas fuera del rango de temperaturas cubierto por la base de datos proporciona buenos resultados ya que, en general, fue empleado un amplio rango de temperatura para fijar los parámetros (por ejemplo, parafina-cetona, 298-475 K; parafina-olefina, 268-497 K; parafina-CO₂, 278-511 K, parafina-aromático, 298-477 K; aromático-H₂, 252-582 K). Por otro lado, no se debe esperar que el modelo GC-EoS sea muy preciso para presiones por encima de 25-30 MPa, debido a una mala representación del volumen parcial molar de los componentes en fase líquida [29].

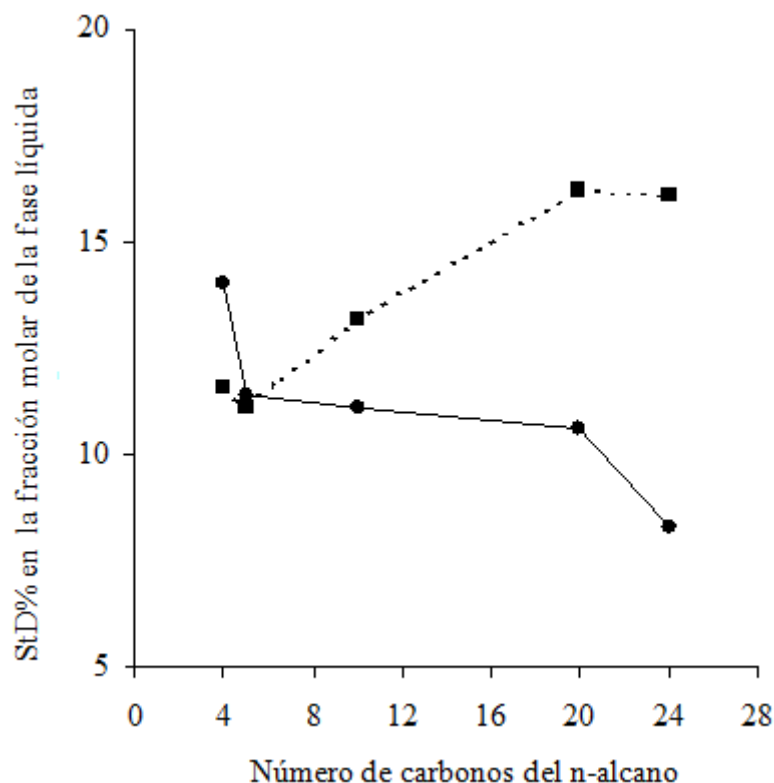


Figura 7. Desviación estándar $STD\% = 100 * \sqrt{\sum [(x^{\text{exp}} - x^{\text{cal}}) / x^{\text{exp}}]^2 / NP}$ en la composición de la fase líquida de mezclas binarias n-alcano + CO₂ usando (■) parámetros de interacción parafina-CO₂ originales [29] y (●) parámetros re-ajustados para compuestos de alto peso molecular [18].

En general, la calidad de la representación del equilibrio entre fases del modelo GC-EoS disminuye cuando aumenta la complejidad química y/o el tamaño de las moléculas. De la misma forma que no puede esperarse que la molécula etilen-glicol sea representada adecuadamente por la conexión de dos grupos alcohol, se demostró [31] que la presión de vapor del triacetín no está adecuadamente representada usando tres grupos ésteres para definir a la molécula de triacetín (debido a los efectos de la proximidad entre las funciones éster), y así fue definido un nuevo grupo funcional para representar a los triglicéridos.

Además, debe precisarse que para mezclas de gran diferencia en tamaño molecular fueron reajustados varios parámetros para mejorar la representación

del equilibrio entre fases de sistemas que contienen compuestos de alto peso molecular (APM). Como ejemplo, la Figura 7 muestra la desviación estándar (StD%) obtenida entre las composiciones de la fase líquida experimentales y calculadas para las mezclas binarias *n*-alcano + CO₂. En general, las predicciones de la GC-EoS empeoran cuando aumenta el número de átomos de carbono del *n*-alcano. Esto significa que los parámetros de interacción parafina-CO₂ no son muy adecuados para alcanos de APM [31]. Este aumento en la deficiencia de los parámetros del modelo original para sistemas que contienen compuestos pesados fue también observada por Pereda et al. [33] en la modelización del equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación de triglicéridos y por Vázquez et al. [32] en la representación del equilibrio entre fases de olefinas de APM (escualeno) y CO₂. Así, estos autores han determinado nuevos parámetros de interacción grupal (parafina-CO₂, parafina-H₂, aromático-parafina, aromático-olefina y olefina-CO₂), los cuales deberían ser aplicados específicamente a sistemas que contienen compuestos pesados. La Figura 7 muestra que usando los nuevos parámetros de interacción parafina-CO₂ se puede obtener una gran mejora en la representación del equilibrio entre fases de mezclas *n*-alcanos de APM y CO₂.

3.4.2 Aplicaciones de la GC-EoS a la modelización del equilibrio entre fases de lípidos y CO₂SC

Una buena correlación del equilibrio entre fases de mezclas binarias que contienen CO₂ y ácidos grasos, alquil ésteres de ácidos grasos, tocoferoles, escualeno o triglicéridos, fue obtenida usando el modelo GC-EoS [18]. Así, se pueden representar muchos materiales lipídicos como mezclas multicomponentes de estas sustancias, y el modelo puede ser aplicado como una herramienta predictiva en la simulación y optimización de procesos de EFS-CO₂ vinculados a aceites y productos derivados. Por ejemplo, el modelo GC-EoS ha sido aplicado en el estudio del fraccionamiento de ésteres de ácidos grasos [42], la concentración de escualeno de destilados de aceite de oliva [32], la

hidrogenación supercrítica de aceites [33], etc. La validez de la aplicación del modelo GC-EoS está principalmente avalada por la capacidad del modelo para representar el equilibrio entre fases de los sistemas binarios, constituidos por los principales componentes de las materias primas y los solventes supercríticos.

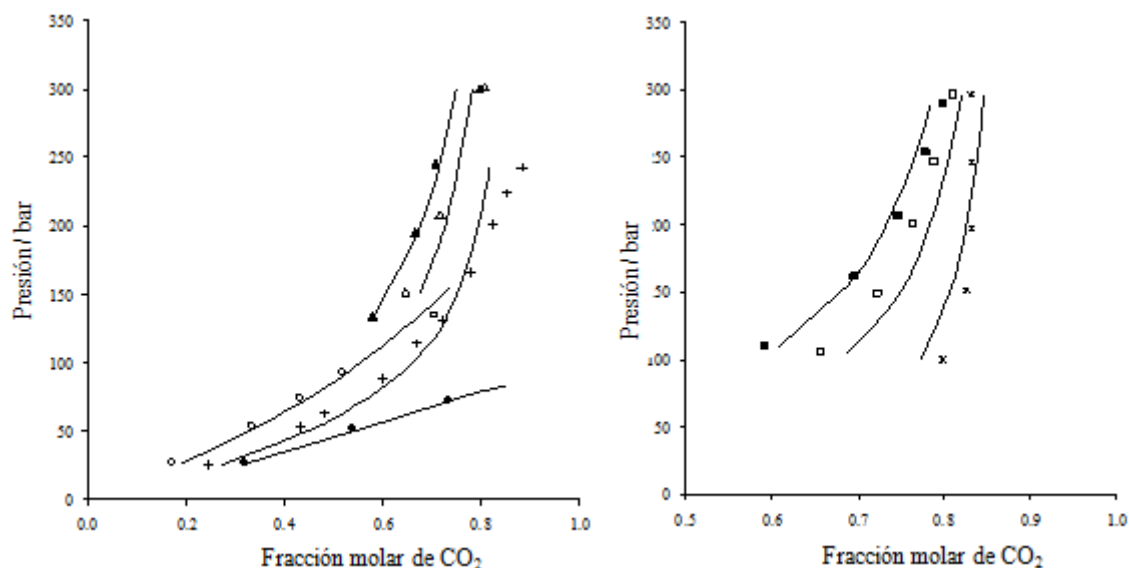


Figura 8. Comparación entre la composición de la fase líquida calculada y la experimental [43-46] en mezclas de ácidos grasos y CO₂: ácido caproico a (●) 333 K y (○) 353 K; ácido laurico a (+) 333 K; ácido palmítico a (△) 353 K y (▲) 373 K; ácido oleico a (*) 313 K, (□) 333 K y (■) 353 K. Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS.

Los principales constituyentes de los aceites vegetales y sus derivados son componentes de alto peso molecular, tales como, escualeno, ácidos grasos libres, alquil ésteres de ácidos grasos, mono-, di- y triglicéridos, tocoferoles, esteroides, etc. La Figura 8 muestra la capacidad del modelo GC-EoS para describir el equilibrio entre fases a alta presión de mezclas de ácidos grasos + CO₂ usando la matriz de parámetros del modelo [18]. Como se observa en la figura, se logra una representación satisfactoria de las composiciones de la fase líquida (como una función de la temperatura y la presión y para los distintos ácidos grasos

estudiados). Las Figuras 9 y 10 muestran un resumen de la capacidad del GC-EoS en la modelización del equilibrio entre fases de etiloleato, trioleín, α -tocoferol y escualeno, en mezclas binarias con CO_2 . El cálculo de solubilidades en CO_2 de estos compuestos además del ácido oleico, monoleín y dioleín se muestran en la Figura 10 y se comparan con los datos experimentales, como una función de la temperatura y la presión.

Como puede observarse en las Figuras 8 a 10, el modelo GC-EoS es potencialmente aplicable a la representación del equilibrio entre fases de compuestos lipídicos y CO_2 supercrítico.

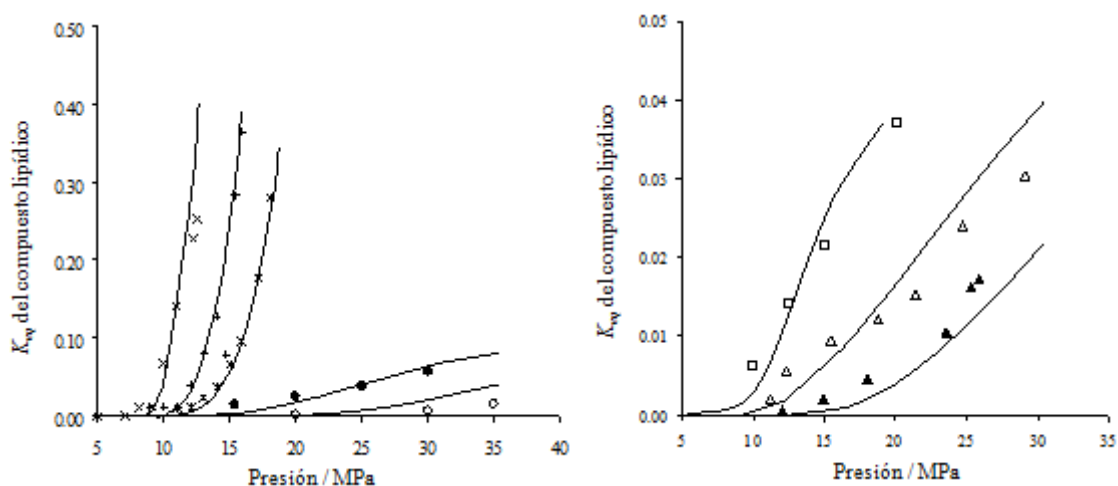


Figura 9. Constantes de equilibrio experimental y calculada (k_{eq} = fracción en peso en la fase vapor / fracción en peso en la fase líquida) para etiloleato a (x) 313 K, (+) 323 K y (*) 333 K [47], trioleín a (●) 313 K [43] y (○) 333 K [48], α -tocoferol a (Δ) 313 K [49] y (▲) 333 K [50], escualeno a (□) 313 K [51] en mezclas binarias con CO_2 .

Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS.

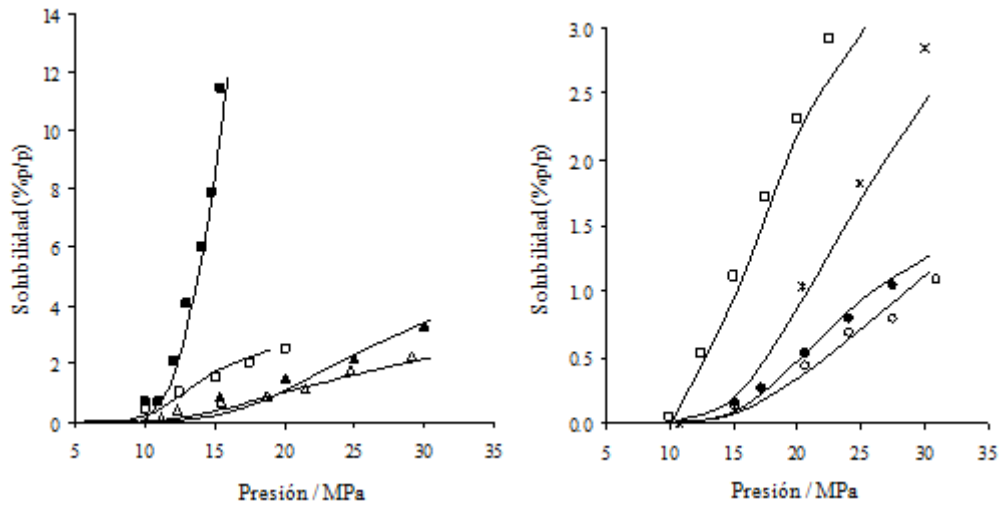


Figura 10. Solubilidades experimental y calculada en CO_2 de etiloleato (■) a 323 K [47], escualeno (□) [51], α -tocoferol (Δ) [49] y trioleín (▲) [43] a 313 K, ácido oleico (*) a 333 K [43], monoleín (○) a 333 K y dioleín (●) a 323 K [52]. Líneas sólidas: correlación de la GC-EoS.

4. Los Fluidos Supercríticos

En el diagrama de fases de una sustancia pura (Figura 11), la evaporación (o condensación) se asocia a un cambio brusco de entalpía y densidad. En cualquier punto sobre la curva B-C (del punto triple al punto crítico) el cambio de fase ocurre manteniendo una interfase definida entre la fase líquida y el vapor en equilibrio. Por encima de C este cambio no se produce, por tanto, podríamos definir este punto como aquel por encima del cual no se produce la licuefacción de un gas al presurizar a temperatura constante.

Una sustancia pura se considera un fluido supercrítico cuando su presión y su temperatura son superiores a los valores correspondientes a su punto crítico. Los fluidos supercríticos exhiben comportamientos y propiedades físicas intermedias entre las de los líquidos y los gases. Sin embargo, esta característica no se presenta cuando la temperatura es mucho más alta que la crítica (es decir, cuando la densidad es mucho menor que la densidad crítica). Por tanto, una definición más acertada, dada por Darr y Poliakoff [53], es la siguiente:

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier sustancia cuya temperatura y presión son más altas que sus valores críticos y su densidad es aproximadamente igual o mayor que su densidad crítica.

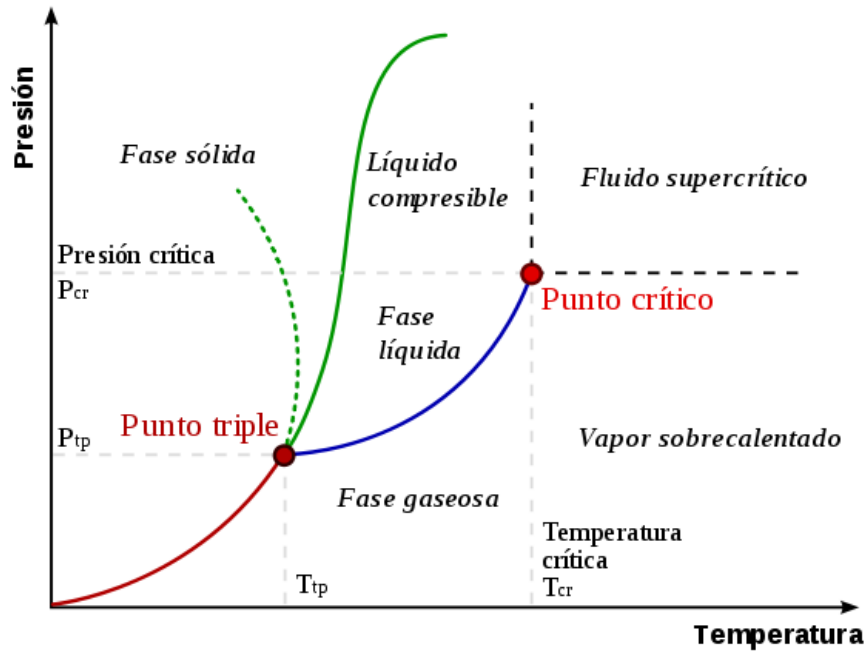


Figura 11: Diagrama de fases para un componente puro.

Como se muestra en la Tabla 3, los FSCs exhiben propiedades intermedias entre aquellas de los gases y los líquidos. Densidades similares a las de los líquidos y propiedades de transporte que se aproximan más a aquellas de las de los gases, son algunas de las características que los hacen aptos para la extracción.

Tabla 3: Propiedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos y líquidos

ESTADO DEL FLUIDO	DENSIDAD (g/cm^3)	VISCOSIDAD (g/cm.s)	DIFUSIVIDAD (cm^2/s)
Gas, 1 bar	10^{-3}	10^{-4}	0.2
FSC (T_c, P_c)	0.3	10^{-4}	$0.7 \cdot 10^{-3}$
Líquido	1	10^{-2}	10^{-5}

En particular, la densidad y la viscosidad cambian drásticamente en condiciones cercanas al punto crítico. Una tensión superficial despreciable,

sumada a coeficientes de difusión un orden de magnitudes superiores, y viscosidades cien veces menores a las de los solventes líquidos, resultan en una gran penetración del fluido en matrices sólidas, con altas velocidades de transferencia del soluto en el fluido supercrítico. Además, en regiones donde un FSC es altamente compresible, su densidad (y poder solvente) puede ser ajustada sobre un amplio rango, con modestas variaciones de temperatura y/o presión.

Estas propiedades hacen que los FSCs sean particularmente apropiados para controlar comportamientos de fase en procesos de separación (extracción y fraccionamiento de materias primas líquidas y sólidas), morfologías en procesamiento de materiales (por ejemplo, el encapsulado de drogas en matrices poliméricas), velocidades de reacción en procesos de síntesis (hidrogenación y esterificación de grasas y aceites), etc.

4.1 Los FSC como agentes de extracción

Las operaciones de separación que emplean fluidos supercríticos representan una generación de procesos que no utilizan los solventes orgánicos tradicionales y, por lo tanto, la tecnología de FSCs es particularmente atractiva en el procesamiento de alimentos.

La utilidad de los FSCs como sustitutos de los solventes líquidos tradicionales, se basa no sólo a las propiedades físicas favorables ya descritas, sino también en la imposición de regulaciones cada vez más severas respecto al uso de disolventes ambientalmente peligrosos, especialmente cuando se trata del procesamiento de productos consumidos por el hombre (por ejemplo: hexano, tradicionalmente aplicado como solvente para la extracción de aceites de matrices vegetales).

Sin embargo, los fluidos supercríticos van más allá de su rol de sustitutos en aplicaciones clásicas; sus características únicas permiten explorar nuevas aplicaciones.

El CO₂ es sin duda el solvente más utilizado en la tecnología de FSC, particularmente en las aplicaciones alimentarias. No es caro, no es corrosivo, no es inflamable, trabaja en condiciones de extracción suaves (debido a su baja temperatura crítica) lo que evita la degradación de compuestos bioactivos, es considerado como GRAS (Generally Recognized As Safe), y su poder de disolución es fácilmente manipulable variando la presión y la temperatura de trabajo [15]. Sin embargo, el CO₂ supercrítico (CO₂SC) puro no es polar y, por lo tanto, no es adecuado para la extracción de compuestos polares. Para superar esta limitación, se suele añadir pequeñas cantidades de un cosolvente o modificador polar (metanol, etanol, agua, etc.) lo que aumenta la solubilidad de las sustancias polares en el solvente supercrítico [54].

4.2 Los FSC como medios de reacción

Los FSCs en la biocatálisis han recibido gran atención durante las últimas dos décadas como potencial medio solvente para la síntesis enzimática, debido a la alta eficiencia catalítica observada en condiciones suaves de reacción [12, 14, 55]. En la literatura se observa particular interés en el uso de CO₂ denso, tanto en estado líquido (a alta presión) como en estado supercrítico [13, 56, 57].

Las ventajas de usar CO₂SC en reemplazo del solvente orgánico incluyen la alta difusividad y baja viscosidad del medio de reacción, que reducen las limitaciones de transporte entre las interfases y aumenta la cinética de reacción [58]. Además, la variabilidad del poder de solvatación del CO₂SC facilita la separación de reactantes, productos, y catalizador después de la reacción y, por lo

tanto, la integración del proceso biocatalítico y de recuperación de los productos de reacción.

Tradicionalmente, se ha hecho énfasis en realizar reacciones enzimáticas en condiciones tales que los sustratos están completamente disueltos en CO_2SC . Sin embargo, el mayor inconveniente de las reacciones enzimáticas en una única fase supercrítica es las altas presiones requeridas para alcanzar la completa solubilidad de muchos compuestos orgánicos en CO_2SC .

El reto de desarrollar reacciones catalíticas en fase líquida utilizando CO_2 como solvente, ha sido recientemente explicado sobre las bases de la alta solubilidad del CO_2 en muchos líquidos orgánicos [59]. La disolución de CO_2 en el medio líquido de la reacción lo transforma en un “líquido expandido” evitando la necesidad de generar una única fase supercrítica y proporcionando importantes ventajas [60].

4.3 Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC)

La cromatografía de fluidos supercríticos (SFC, *Supercritical Fluid Chromatography*) es la que utiliza como fase móvil un fluido supercrítico. La SFC progresó como alternativa al empleo de la cromatografía de gases (CG), que aunque es rápida y altamente eficaz, necesita que los compuestos de la muestra sean volátiles, y de la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC), pese a su gran uso y aplicaciones, tiene ciertas limitaciones como elevados tiempo de análisis para muestras complejas debido a su escasa difusividad y la ausencia de un detector simple, universal y sensible. Surgió así la SFC con el objetivo inicial de obtener una alta resolución a bajas temperaturas, y en un corto tiempo de análisis. Posteriormente se han observado otras ventajas, como la posibilidad de utilizar columnas de muy distinta configuración, y la compatibilidad para el acoplamiento directo con otras técnicas de aislamiento y concentración.

La SFC combina la principal ventaja de la cromatografía de gases con la de la cromatografía de líquidos. Es decir, de la primera los altos valores de los coeficientes de difusión en la fase móvil y de la segunda la solubilización de los solutos en la fase móvil.

Aunque pueden utilizarse diversos fluidos en SFC [61] el fluido supercrítico más utilizado es el CO₂ debido a las múltiples ventajas ya mencionadas. El principal problema que presenta es su baja polaridad, lo que hace que muchas veces requiera del uso de modificadores para aumentar la polaridad de la fase móvil. Cuanto más polar sea el modificador, más éxito tendrá al competir con los solutos por los puntos activos de la columna cromatográfica (columnas de relleno). Existen varios trabajos publicados [62, 63] que describen el efecto sobre los parámetros cromatográficos en columnas rellenas de algunos tipos de modificadores.

4.3.1 Cromatografía de fluidos supercríticos preparativa (SFC-prep)

Los primeros trabajos para adaptar la técnica de escala analítica a escala preparativa aparecen a finales de la década de los 80. [64] describió la elución de compuestos por un disolvente supercrítico en varios tipos de fases estacionarias, discutiendo los aspectos técnicos y económicos de la implantación del proceso a escala preparativa. También, [65] adaptaron una unidad de extracción transformándola en una unidad de cromatográfica supercrítica preparativa con columnas de un volumen de 0.3 a 2 L, usando CO₂ como fase móvil a caudales superiores a 8 kg/h.

EL número creciente de patentes en el campo de las aplicaciones de la SFC a escala industrial aseguraron la consolidación de esta técnica. Herrero et al. [8], ha presentado una extensa revisión que incluye los más recientes desarrollos de la SFC tanto a escala analítica como preparativa en diferentes campos tales como,

la industria alimentaria, los productos naturales, la recuperación de subproductos y las ciencias farmacéuticas y medioambientales.

En el campo de los lípidos existe una multitud de métodos (ver revisiones de Berger [66] y Taylor [67]). Entre éstos se incluye: fraccionamiento de aceites vegetales y de pescado, fraccionamiento de fosfolípidos, purificación de carotenoides, separación de vitaminas, extracción y purificación de esteroides y análisis de residuos plaguicidas en alimentos enlatados, frutas y verduras, entre otras.

En el campo de los productos naturales no son muchos los trabajos reportados en la literatura que se refieren a la purificación de los compuestos bioactivos mediante SFC-prep. Dos de los primeros estudios en este campo fueron la separación de tocoferoles de germen de trigo y el aislamiento de cafeína de café y té [68, 69]. Yamauchi y Sato [70] fraccionaron el aceite de la cascara de limón en diferentes tipos de compuestos (hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ésteres y otros) mediante cromatografía supercrítica a escala semipreparativa en columna con gel de sílice. Ramírez et al. [71, 72] reportan el fraccionamiento de extractos supercríticos de romero utilizando columnas comerciales y columnas especialmente diseñadas para el fraccionamiento de compuestos polares. En un estudio más reciente, García-Risco et al. [73], reportan el fraccionamiento de tomillo por SFC utilizando etanol como cosolvente.

También, cabe mencionar que la técnica de SFC-prep es ampliamente utilizada en la producción de fármacos. Estas sustancias son generalmente compuestos no volátiles, así como químicamente y térmicamente lábiles. Las condiciones suaves de temperatura utilizada en SFC, sumada a la no necesidad de volatilización de los solutos hacen que esta técnica resulte ideal para tratar una gran cantidad de fármacos como antidepresivos, vasodilatadores, antiinflamatorios, drogas anticáncer, etc.

4.4 Aplicaciones de la tecnología de FSC en la industria alimentaria

En el campo de los alimentos, muchas de las aplicaciones de la tecnología de FSC han alcanzado escala industrial. Algunos de los campos más importantes en los cuales se obtienen productos o ingredientes de alto valor añadido sin degradación de sus componentes y libres de solventes son los siguientes:

- *Extracción, refinado y fraccionamiento de aceites comestibles:* Sahena et. Al [6] en su trabajo muestra una revisión de las aplicaciones de la tecnología de fluidos supercríticos en la extracción de lípidos, así como también un resumen de las aplicaciones comerciales y ejemplos de desarrollos recientes de la EFS en la industria de procesos alimentarios. La extracción se refiere a la separación de algunos solutos presentes en materiales naturales sólidos, tales como semillas, frutos o cáscaras de cítricos. Existe un gran número de publicaciones que muestran la amplia variedad de aceites obtenidos tanto de semillas de frutas [74-79], semillas de flores [80], frutos secos [81, 82] y diversos tipos de pescado [83, 84] a través de la extracción con fluidos supercríticos (EFS). El término refinado se aplica a la separación de determinados compuestos, generalmente perjudiciales, como algunos carotenoides (pigmentos), fosfolípidos y ácidos grasos libres, que favorecen la oxidación y como consecuencia el enranciamiento de los aceites. El fraccionamiento permite separar en forma selectiva, compuestos de alto valor, como vitaminas [85, 86], fitoesteroles [87], carotenoides [88] de aceites vegetales y ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) de aceites de pescado [83, 84], entre otros.
- *Extracción de alcaloides de matrices vegetales:* una extensa discusión sobre la descafeinización de café y té puede hallarse en Lack et al [2]. La primera aplicación a gran escala de la tecnología de fluidos supercríticos en la industria alimentaria surgió con el proceso de descafeinización de café [89] y en sólo tres años después de su implementación a nivel industrial se publicaron varias

patentes relacionadas con este proceso [90-92]. Actualmente se sigue estudiando el uso la EFS para la extracción de alcaloides, a través de distintas fuentes vegetales y empleando el uso de cosolventes [93-95]. İçen y Metin [95] inicialmente estudiaron la extracción de cafeína de los subproductos de las industrias de té y de los tallos de esta misma planta y luego se determinó el efecto del uso de cosolventes en el mismo proceso de extracción [96].

- *Extracción de aceites esenciales, especias, y aromas y extracción de terpenos de aceites cítricos:* la EFS está siendo muy utilizada para la obtención de aceites esenciales de distintas fuentes vegetales. Seied et al. [97], presentan una discusión detallada y actualizada del desarrollo, modos y aplicaciones de EFS en la separación de aceites esenciales de matrices vegetales, referida a los últimos 10 años. Se han estudiado un gran número de especies de plantas como materia prima apropiada para la obtención de aceites esenciales [97-100] y son diversas las partes de la planta de donde se pueden obtener los aceites. Principalmente se extraen de flores [99] y hojas [100, 101], y el objetivo final de estos aceites va desde el uso como importantes ingredientes de perfumería [98] hasta aplicaciones dentro del campo de la medicina [100]. Además, la EFS también es utilizada como técnica preparativa de muestras antes del análisis de compuestos volátiles de matrices vegetales [97].

La EFS también se utiliza en la desterpenación de aceites cítricos. Los aceites esenciales de cítricos son una fuente valiosa de materias primas para la industria de los aromas y de las fragancias. Estos presentan un alto porcentaje de hidrocarburos terpénicos, que los hacen fácilmente oxidables e insolubles en soluciones acuosas y alcohólicas. Para eliminar estos inconvenientes, los hidrocarburos terpénicos son eliminados parcial o totalmente, y la EFS resulta ser una alternativa atractiva para el proceso de desterpenado [3-5, 102].

Otra de las aplicaciones de la EFS en el campo de las matrices vegetales naturales es la extracción de aromas. Aunque las principales fuentes de obtención de aromas a través de la EFS son de origen vegetal, hay

investigaciones referidas a la extracción de aromas de otra clase de productos tales como quesos [103] o bebidas alcohólicas [104-106], extracciones hechas, en general, para el posterior análisis y caracterización química de los compuestos del aroma o la reconstitución de los productos originales con los compuestos de interés recuperados.

- *Eliminación de alcohol de vinos y cervezas.* La demanda de bebidas con bajos contenidos de etanol debido a razones de salud y el deseo actual de reducir el consumo de etanol de las nuevas generaciones ha despertado el interés de desarrollar tecnologías apropiadas para la eliminación de etanol de bebidas, la EFS ha sido estudiada por varios autores [9, 10, 11], logrando buenos resultados de extracción.
- *Purificación de materiales:* se ha empleado la EFS para la eliminación de solventes orgánicos residuales, tales como hexano, provenientes de una extracción previa con solventes líquidos [4, 107].
- *Obtención de productos de bajo tenor graso y bajo colesterol* [7]. A través de la extracción de compuestos lipídicos con el uso de fluidos supercríticos se han obtenido productos lácteos de bajo tenor graso [108, 109] y productos cárnicos con un contenido bajo en colesterol [110].

Las numerosas aplicaciones que la tecnología de fluidos supercríticos ofrece a la industria alimentaria, como sustitutos de los tradicionales solventes orgánicos, se deben indudablemente a las características ventajosas de esta tecnología, particularmente en lo que se refiere a los procesos de extracción. Algunas de estas ventajas son:

- *Baja temperatura de extracción:* Como puede verse en la *Tabla 4*, muchos de los fluidos comúnmente utilizados como fluidos supercríticos tienen una temperatura crítica inferior a 100 °C; en particular, la temperatura crítica del

CO_2 es $T_c = 31.1\text{ }^\circ\text{C}$. Así, muchos fluidos supercríticos son adecuados para procesar materiales térmicamente inestables, como lo son la mayoría de los productos naturales y los alimentos, pudiendo reemplazarse operaciones a alta temperatura (por ejemplo, destilación con vapor) por extracción supercrítica a temperaturas moderadas.

- *Selectividad*: La posibilidad de ajustar el poder solvente de un FSC modificando levemente la temperatura y presión, hace que pueda disolver y extraer en forma preferencial clases de compuestos. Por otro lado, los FSCs combinan las ventajas de la destilación y de la extracción, puesto que separan compuestos no sólo por diferencias de presiones de vapor (principio básico de la destilación), sino también por interacciones específicas entre soluto y solvente (principio básico de la extracción líquido-líquido). Por esto, la extracción con FSC podría llamarse “*destracción*” (*destilación + extracción*).
- *Productos finales sin residuos de solvente*: Después que un FSC ha extraído los componentes deseados de una mezcla, él mismo puede separarse totalmente del producto extraído simplemente por despresurización. Al reducirse drásticamente la presión, los compuestos extraídos dejan de ser solubles y precipitan, separándose espontáneamente del solvente. En las extracciones que utilizan solventes orgánicos, la separación del solvente del producto final se realiza normalmente a través de un tren de destilación, involucrando grandes consumos energéticos.

Tabla 4: *Propiedades críticas de diferentes fluidos.*

Fluido	Temperatura Crítica [°C]	Presión Crítica [bar]	Densidad Crítica [kg/m ³]
Etileno	9.3	50.4	220
Xenón	16.6	58.4	120
Dióxido de Carbono	31.1	73.8	470
Etano	32.2	48.8	200
Óxido Nitroso	36.5	71.7	450
Propano	96.7	42.5	220
Amoníaco	132.5	112.8	240
1-Propanol	235.2	47.6	270
Metanol	239.5	81.0	270
Agua	374.2	220.5	320
Tolueno	318.6	41.1	290

5. El Equilibrio entre Fases, los Fluidos Supercríticos y la Industria Alimentaria

En las últimas décadas, el desarrollo de procesos tecnológicos respetuosos con el medio ambiente ha recibido un notable interés en la sociedad. Entre otras consideraciones, un aspecto fundamental que se impulsa es el reemplazo de solventes orgánicos (principalmente los derivados del petróleo) por solventes verdes derivados de productos agroquímicos y, por lo tanto, renovables, así como solventes que sustenten tecnologías limpias, que no generen residuos. En el campo de la industria alimentaria estas tendencias se refuerzan por la necesidad de generar procesos que mejoren la calidad nutricional y organoléptica, así como que garanticen la seguridad de los productos alimentarios obtenidos.

Cómo se mencionó anteriormente, una de las tecnologías que reúne estas características es la tecnología de fluidos supercríticos. Actualmente, es aplicada en la industria alimentaria, farmacéutica y química, entre otras, y son muchos los procesos que ya están siendo explotados a escala industrial. Desde el punto de vista ambiental es una tecnología limpia, pues reemplaza solventes orgánicos por solventes no contaminantes; se obtienen productos de alta calidad, sin degradación de sus componentes y libres de solvente. Entre los factores que contribuyen a hacer de estos procesos una tecnología atractiva, se encuentran la creciente preocupación mundial sobre el uso de solventes orgánicos tradicionales, las regulaciones y controles cada vez más estrictos sobre contaminantes y solventes residuales en productos alimentarios de consumo humano, y la demanda de productos de alta calidad que no pueden obtenerse con los procesos tradicionales.

Varias revisiones y monografías [6, 8, 111-114] dan cuenta de la potencial aplicación de los fluidos supercríticos en una gran variedad de operaciones: extracción y separación, impregnación, micronización, reacciones en medio

homogéneo supercrítico, cromatografía analítica y preparativa, etc. dentro del campo de la industria farmacéutica, de la química fina y de los alimentos.

En lo que se refiere a los procesos de extracción utilizando disolventes, estos procesos se fundamentan en una redistribución de los componentes presentes en el material de partida entre las fases que se ponen en contacto. En el caso de materiales sólidos (en general, producto de la agricultura como hojas, semillas, tallos, frutos, etc.) la solubilidad del disolvente en el sólido puede considerarse despreciable en la mayoría de los casos. Así, la información termodinámica imprescindible en estos casos es la solubilidad de los solutos contenidos en la matriz sólida en el disolvente de extracción utilizado. Esta información es esencial porque define por un lado la selectividad del disolvente a extraer cierto tipo de solutos (y no otros), así como el volumen de disolvente que se necesita. Obviamente, esta última información está vinculada a aspectos de viabilidad económica, debida al costo de recuperación y recirculación del disolvente utilizado.

En el caso de materias primas líquidas (aceites y derivados, zumos, bebidas alcohólicas) no sólo se disuelven en el disolvente ciertas sustancias contenidas en el material líquido, sino que, generalmente, el disolvente se disuelve en cantidades considerables en el material líquido. Es decir, se establece un equilibrio entre las dos fases que se ponen en contacto y el factor de distribución de una determinada sustancia ($k_i = \text{fracción en peso de la sustancia } i \text{ en el disolvente} / \text{fracción en peso de la sustancia } i \text{ en el material líquido}$) indica la posibilidad de ser extraída satisfactoriamente de la materia prima líquida con el disolvente de extracción utilizado. Los valores de k_i pueden conocerse determinando el equilibrio termodinámico del sistema materia prima líquida + disolvente, en diferentes condiciones de temperatura y presión. Cuando $k_i > 1$ (y cuanto más grande sea su valor) la extracción de la sustancia i será posible, mientras que si $k_i < 1$ no vale la pena intentarlo.

En el caso del desarrollo de procesos de extracción utilizando CO₂ supercrítico, la importancia y el interés científico en la determinación del equilibrio entre fases queda demostrado haciendo referencia a la medición experimental de unas 540 mezclas, donde el CO₂ es uno de los componentes, llevada a cabo sólo durante el período 1994-1999 [115]. Gupta y Shim [116] han recogido en un libro alrededor de 1200 tablas de datos que contienen la solubilidad de alimentos, nutracéuticos, drogas, polímeros, pesticidas, pigmentos, etc., en CO₂SC.

El crecimiento tecnológico basado en la aplicación de solventes verdes en los procesos de producción de alimentos debe ir acompañado, indudablemente, de un crecimiento científico que permita comprender y representar los fenómenos físico-químicos que gobiernan las operaciones básicas involucradas (mecanismos de reacción, transferencia de calor y materia, equilibrio entre fases). Es objetivo de esta tesis contribuir a este conocimiento a través del estudio del equilibrio entre fases, para promover la aplicación de solventes verdes en los procesos de extracción y fraccionamiento de la industria alimentaria.

Los fundamentos de este conocimiento se refieren tanto a la medición experimental del equilibrio entre fases, así como a la modelización termodinámica de las composiciones de las fases en equilibrio, las solubilidades de solutos, las constantes de equilibrio, los coeficientes de distribución, etc.

Si bien el desarrollo de modelos termodinámicos constituye una herramienta útil para la simulación de los procesos, con el objetivo de abordar el escalado industrial y la optimización, describir el equilibrio entre fases de productos naturales y fluidos a alta presión es una tarea compleja:

Por un lado, las altas presiones involucradas y los comportamientos multifásicos generalmente presentes, demanda modelos capaces de representar la fuerte variación de la densidad con la temperatura, la presión y la composición.

Esto requiere de estudios teóricos sobre los efectos de tamaño molecular (contribución entrópica), proximidad intramolecular de grupos funcionales (contribución dispersiva), y/o efectos de asociación y solvatación molecular.

Además, la naturaleza química compleja de los productos naturales hace difícil su caracterización y representación a través de parámetros. Así, es necesario estudiar y desarrollar métodos no convencionales que, utilizando información experimental apropiada, permitan describir la compleja mezcla multicomponente y determinar los parámetros adecuados para la aplicación de modelos.

En resumen, la modelización del equilibrio alimento + fluido supercrítico es una tarea compleja porque requiere modelos con capacidad de representar adecuadamente una mezcla de naturaleza multicomponente, a altas presiones y con la posibilidad de aparición de estado sólido, líquido y/o gaseoso.

Tal como se discutió anteriormente, las ecuaciones de estado permiten describir el estado gaseoso, líquido y supercrítico en forma continua; es decir, pueden representar el estado subcrítico, el punto crítico y el estado supercrítico de una mezcla (aunque no pueden representar el estado sólido). Por otro lado, también se mencionó las ventajas de los modelos basados en contribuciones grupales, los que permiten simplificar considerablemente la representación de la composición de un alimento (por ejemplo, la representación de un aceite a través de un pseudo-triglicérido). Por esto, en este trabajo se ha utilizado una ecuación de estado basada en contribuciones grupales para representar el equilibrio entre fases de sustancias alimentarias con CO₂-SC.

Capítulo III: Materiales y Métodos

1. Materiales

Los materiales utilizados para la medición del equilibrio entre fases de los distintos sistemas estudiados fueron los siguientes:

Sistema binario Escualeno + CO₂

Escualeno, adquirido de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) con una pureza de $\geq 98\%$.

Sistema pseudo-ternario CO₂ + Etanol + Aceite de Girasol

Aceite de girasol, adquirido en una tienda de alimentos, conteniendo menos del 0.5% p/p de humedad. Etanol absoluto (contenido de agua $< 0.1\%$ p/p), obtenido de Panreac (Barcelona, España) y secado con tamices moleculares de 4 Å de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Sistema pseudo-cuaternario CO₂ + Monoglicérido + Diglicérido + Triglicérido

Una mezcla de glicéridos (rac-1-oleoil-glicerol con alrededor de 50% de monoleína, según especificaciones del proveedor) fue obtenida de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Los patrones de glicéridos (1-oleoil-rac-glicerol, dioleoilglicerol y gliceril trioleato) así como los solventes trimetil-2,2,4 pentano, metil-t-butil-éter (MTBE), propano-2-ol, cloroformo e hidróxido de potasio (KOH) de grado HPLC (Lab Scan, Dublin), utilizados para el análisis de las muestras, se obtuvieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Sistema bebida alcohólica + CO₂ (sistema modelo: CO₂ + Etanol + Agua)

Las bebidas alcohólicas empleadas son vino con 10.5 % vol. de etanol, whiskey con 40% vol. de etanol, según el análisis realizado en el laboratorio, y soluciones de etanol/agua conteniendo 50% y 60% vol. de etanol han sido

preparadas en el laboratorio. Etanol absoluto (contenido de agua < 0.1 % p/p) fue obtenido de Panreac (Barcelona, España) y secado con tamices moleculares de 4 Å de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Los vinos utilizados en la desalcoholización experimental de bebidas alcohólicas fueron amablemente suministrados por una empresa Española (Bodegas Torres S.A., Villafranca del Penedés, Cataluña, España). Etanol (Análisis-GC, 99.5% pureza). Agua MilliQ fue obtenida de Panreac (Barcelona, España) y agua Millipore fue obtenida de Millipore Iberica (Madrid, España).

El Dióxido de Carbono N48 (99,98%), que se empleó en los estudios de equilibrio entre fases de los distintos sistemas y en los ensayos de desalcoholización de vino en columna rellena en contracorriente, ha sido adquirido de Air Liquid España S. A (Madrid, España).

Sistemas binarios Lactato de Etilo + Escualeno, Lactato de Etilo + Aceite de Oliva y sistema ternario Aceite de Oliva + Escualeno + Lactato de Etilo

Lactato de etilo con una pureza de 98% y escualeno (98% de pureza) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Aceite de oliva virgen extra fue adquirido de una tienda de alimentos.

2. Implementación de un sistema de medición de equilibrio entre fases a altas presiones: el equipo experimental y la metodología

2.1 Métodos experimentales para la medición del equilibrio entre fases

La medición experimental del equilibrio entre fases de mezclas que contienen fluidos en estado supercrítico no es simple, fundamentalmente porque es a alta presión. El proceso de muestreo debe ser lento y de mucho cuidado, puesto que si no se controla bien, puede producirse una rápida descompresión que altera el estado de equilibrio del sistema.

Según cómo se determina la composición de las fases, los métodos experimentales se clasifican en métodos analíticos (o de muestreo directo) y métodos sintéticos (o métodos indirectos).

- *Métodos analíticos*: Los métodos analíticos implican la determinación de las composiciones de las fases coexistentes en una celda de equilibrio cerrada. Esto se puede hacer tomando muestras de cada fase y analizándolas fuera de la celda (a presión ambiente) o usando métodos de análisis dentro de la celda a presión [117].

- *Métodos sintéticos*: En este caso no es necesario el muestreo. Se prepara una mezcla de composición conocida y se observa la transición de fases en una celda de equilibrio cerrada [118].

Por otro lado, dependiendo de si las fases están en flujo o no, los métodos experimentales de medición de equilibrio entre fases se clasifican en dinámicos o estáticos.

- *Método dinámico*: Se trata de un sistema abierto, es decir en flujo. Una o más fases se hacen circular dentro de la celda en forma continua hasta alcanzar la condición de equilibrio.

- *Método estático*: En este caso el sistema a estudiar es cerrado, es decir sin flujos de entrada o salida de la celda de equilibrio. Una vez alcanzadas las condiciones deseadas de presión y temperatura el sistema se deja en reposo absoluto hasta alcanzar el equilibrio.

En este trabajo se ha empleado un método estático - analítico para la medición del equilibrio entre fases de sistemas alimentarios con FSCs. El equipo, que se describirá en detalle a continuación, comprende una celda de volumen variable con capacidad de muestreo para dos fases en equilibrio.

2.2 Celda de equilibrio de volumen variable

Las mediciones experimentales se han llevado a cabo por el método estático - analítico utilizando una celda de equilibrio de volumen variable de alta presión. Un esquema del equipo completo instalado se muestra en la Figura 1.

La pieza central del equipo es la celda de volumen variable (Figura 2), la cual está provista de una ventana de vidrio (de espesor adecuado para resistir presiones de hasta 500 bares) y un sistema de iluminación en frío para poder observar visualmente la segregación de las fases en equilibrio.

La celda tiene una capacidad máxima de 120 cm³, tiene forma cilíndrica y dentro de ella se desplaza un pistón. Ambos, cilindro y pistón, están hechos de acero inoxidable con un acabado muy liso (tipo espejo), con el fin de permitir el desplazamiento suave del pistón a través del cilindro. El pistón móvil (ver Figura

3) tiene doble sello (Polypak® de Parker) para separar la cámara de equilibrio del circuito de presurización. El pistón está conducido por un generador manual de presión (HIP modelo 62-6-10) y se ha utilizado etanol como fluido de presurización.

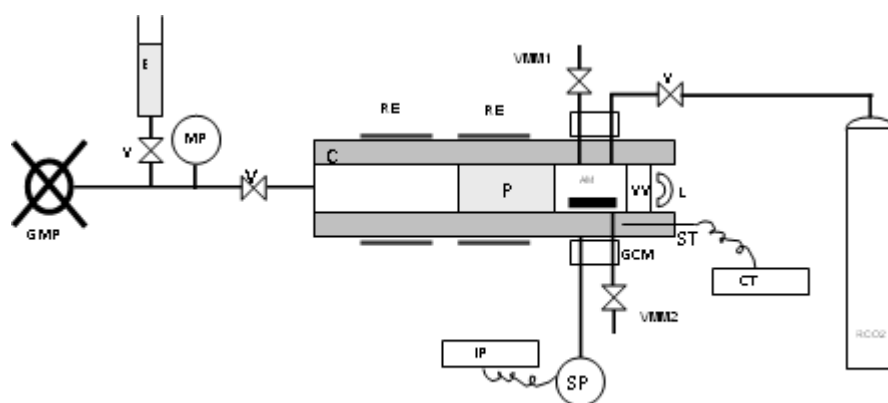


Figura 1: Esquema del sistema estático de medición de equilibrio de fases. C: celda de volumen variable; P: pistón; GMP: generador manual de presión; AM: agitador magnético; VV: ventana de vidrio; L: luz; RE: resistencias eléctricas; GCM: generador de campo magnético; ST: sensor de temperatura; CT: controlador de temperatura; SP: sensor de presión; IP: indicador de presión; E: reserva de etanol; R CO₂: reserva de CO₂; V: válvula on-off; VMM1 y VMM2: válvulas micrométricas de muestreo; MP: medidor de presión.



Figura 2: Celda de equilibrio para alta presión.



Figura 3: Pistón de acero inoxidable con uno de los dos sellos Polypak®.

La *Figura 4* muestra una vista de la ventana frontal de observación visual (a) asegurada por una tapa a rosca (b), con un par de juntas para su sellado. Un anillo externo (d), que conduce un campo magnético alternativo, provee la agitación apropiada moviendo un imán ubicado dentro de la celda. Además, la celda está rodeada por una chaqueta de aluminio (c) de 20 mm de espesor, calentada externamente por dos resistencias eléctricas conectadas a un control de temperatura (Glas-Col) (*Figura 5a*).

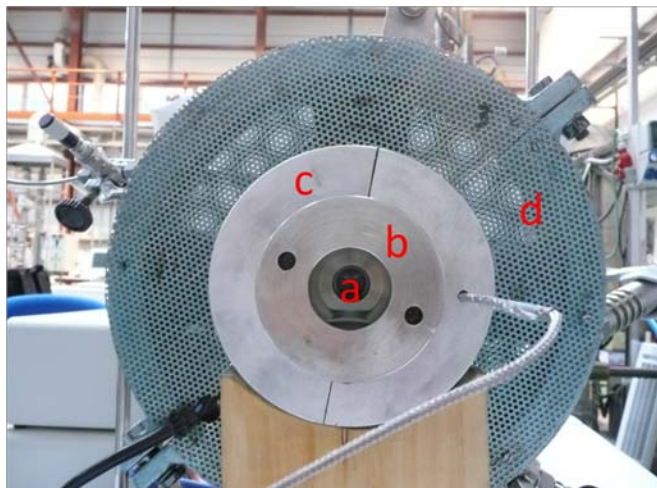


Figura 4: Vista frontal de la celda de equilibrio. a) Ventana de vidrio b) Tapa rosca c) Chaqueta de aluminio d) Campo magnético

La temperatura está medida por una resistencia termométrica de 100 ohm, localizada dentro de una ranura en la chaqueta de aluminio (ver Figura 5b), y permite el control de la temperatura con un error de ± 0.1 K.

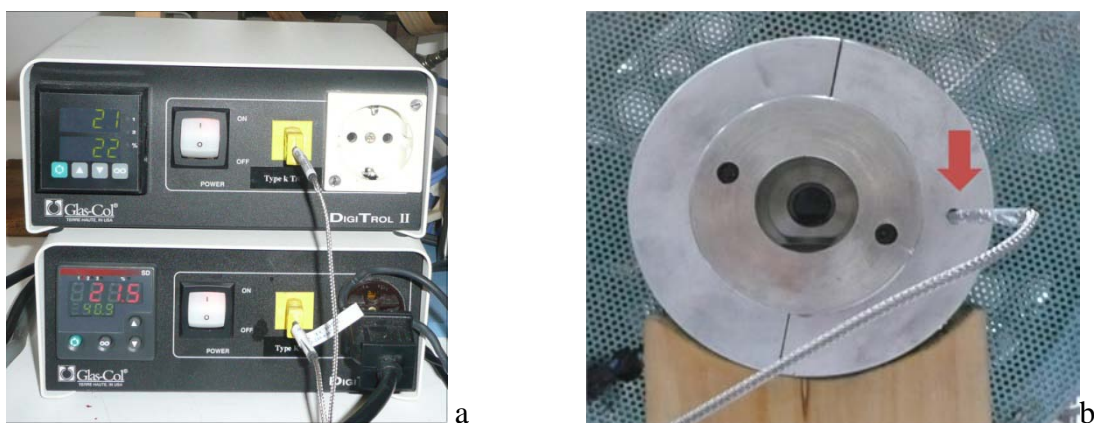


Figura 5: Sistema de control de temperatura a) Controlador de temperatura b) Resistencia termométrica

La celda de equilibrio cuenta con cuatro líneas capilares (1/16 pulg) para conexiones externas. En una de ellas se conecta un transductor de presión (Barksdale) acoplado a un indicador digital (Redlion) (ver Figura 6). La precisión estimada de la presión medida es de ± 0.2 bar. El resto de las líneas capilares son

empleadas para alimentar las sustancias y para tomar muestras de las fases en equilibrio. La toma de muestras se lleva a cabo a través de válvulas de microregulación calefactadas a la temperatura del sistema (ver Figura 7). Durante la toma de muestra, la presión del sistema se mantiene constante por medio del sistema hidráulico de presurización (generador manual de presión).

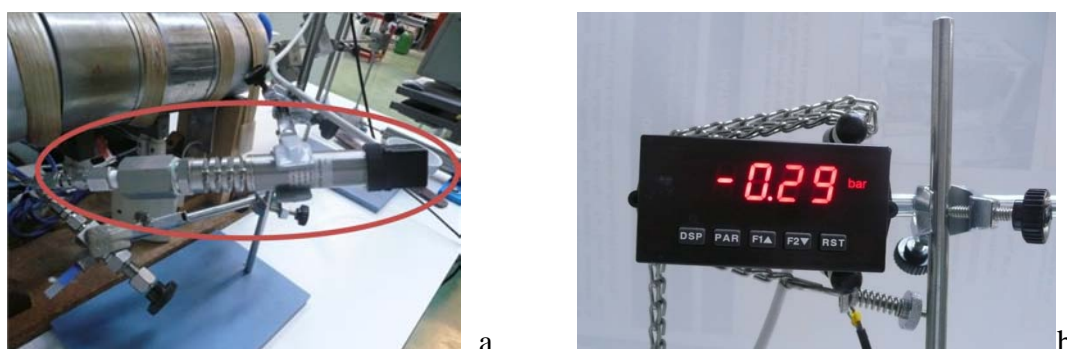


Figura 6: Sistema de medición de presión a) Transductor de presión
b) Indicador de presión

2.3 Procedimiento experimental para establecer el equilibrio entre fases

Como se dijo anteriormente, para llevar a cabo los experimentos se usó la celda de volumen variable (Figura 2), observando mediante la ventana frontal de visualización el número de fases presente, para cada condición de temperatura y presión, y para las distintas composiciones iniciales. Cantidades previamente pesadas de las sustancias líquidas se introducen dentro de la celda a través de una de las líneas capilares; posteriormente se purga con CO_2 (a baja presión) para remover el aire residual y se introduce una cantidad pesada de CO_2 dentro de la celda. Una vez estabilizada la temperatura y la presión deseada (por medio del generador manual de presión), se enciende el agitador magnético. Luego de 1.5

horas se detiene la agitación y el sistema se deja en reposo durante aproximadamente 3 horas, con el fin de que se lleve a cabo la segregación de fases. Para la verificación visual de la existencia de una o dos fases se emplea la ventana frontal con el sistema de iluminación en frío.

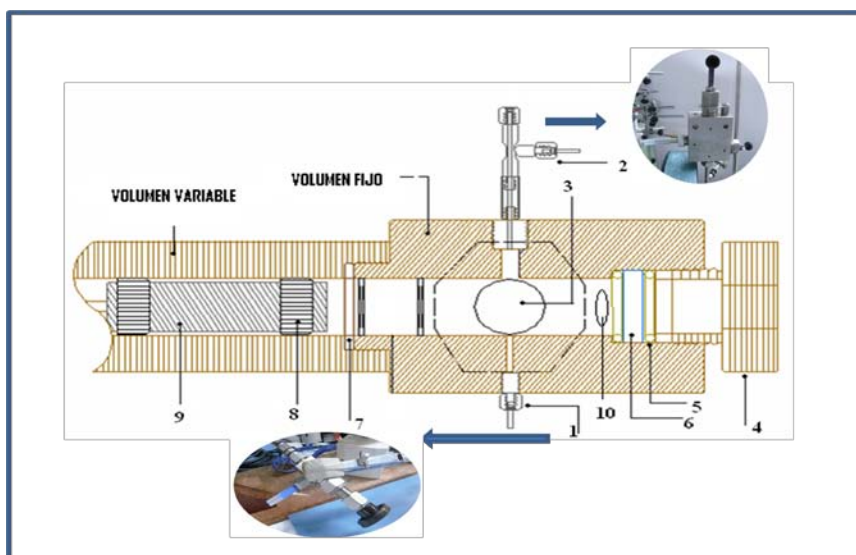


Figura 7: Corte transversal de la Celda de Equilibrio. 1. Línea de muestreo de la fase líquida o pesada. 2. Línea de alimentación de los líquidos y de muestreo de la fase de vapor o liviana. 3. Interior de la celda donde se introducen las sustancias. 4. Tapa rosca. 5. Sello O' ring. 6. Ventana de vidrio. 7. Arandela. 8. Sello Polypak. 9. Pistón. 10. Agitador magnético.

2.4 Procedimiento para la toma de muestra de las fases en equilibrio

En general, para todos los sistemas estudiados el procedimiento para la toma de muestra de las fases es el mismo. Las muestras se recogen a través de líneas capilares y válvulas micrométricas (termostatizadas a la misma temperatura de la celda de equilibrio) donde se produce la descompresión hasta la presión atmosférica; esta descompresión es lo suficientemente lenta como para no perturbar el estado de equilibrio en el que se encuentra el sistema, y la cantidad de muestra extraída es tan pequeña que no altera significativamente la composición global del sistema.

El tiempo requerido para sacar una muestra de cualquiera de las fases es de aproximadamente ½ hora, y la cantidad de muestra obtenida varía dependiendo de la fase y de las características del sistema analizado (tipo de sustancia, temperatura y presión).



Figura 8: Detalles del vial utilizado para recoger muestra: a. Vial de vidrio, b. Entrada de la muestra. c. Salida de CO₂, d. Trampa de frío.

Las sustancias líquidas se recogen en un vial especialmente diseñado (Figura 8) y sumergido en una trampa fría. El contenido de CO₂ se determinó volumétricamente [119], el CO₂ gaseoso es conducido a una probeta de vidrio invertida y sumergida en una solución acuosa saturada de sulfato de sodio (para evitar la disolución de CO₂ en agua). El gas desplaza la columna de líquido (ver Figura 9) hasta alcanzar el nivel de la solución, de este modo, se determina el volumen de CO₂ presente en la muestra recogida y pesada. Utilizando este volumen y la densidad del CO₂ a temperatura y presión ambiente (1,013 bar) se puede calcular la masa de CO₂ (el valor obtenido se corrige por efecto de la presión de vapor del agua). Durante todo el procedimiento de muestreo de las

fases, para mantener la presión constante dentro de la celda se emplea el generador manual de presión.



Figura 9: Detalles del sistema diseñado para medir la cantidad de CO_2 presente en la muestra: a. Válvula de entrada de CO_2 , b. Columna de CO_2 , c. Columna de líquido, d. Solución acuosa saturada de sulfato de sodio.

Con el objetivo de verificar la precisión del equipo y el procedimiento experimental empleado se llevaron a cabo varios experimentos preliminares, uno de los cuales fue la medición del equilibrio entre fases del sistema CO_2 + etanol + agua. Para este sistema existe un número importante de datos experimentales reportados en la literatura. Además, los compuestos a analizar son sustancias puras y, por lo tanto, la comparación de los datos publicados con los obtenidos experimentalmente en este trabajo es fácil de llevar a cabo.

La Figura 10 muestra algunos de los resultados obtenidos en la medición del sistema ternario CO_2 + etanol + agua a 333.15 K y 10 MPa. Los datos experimentales medidos fueron comparados con los datos de la literatura [120, 121], pudiéndose concluir que hay un acuerdo satisfactorio (errores menores al 1% en la determinación de la composición de la fase líquida). Por lo tanto, el equipo experimental instalado y el procedimiento experimental adoptado pueden considerarse fiables y suficientemente precisos.

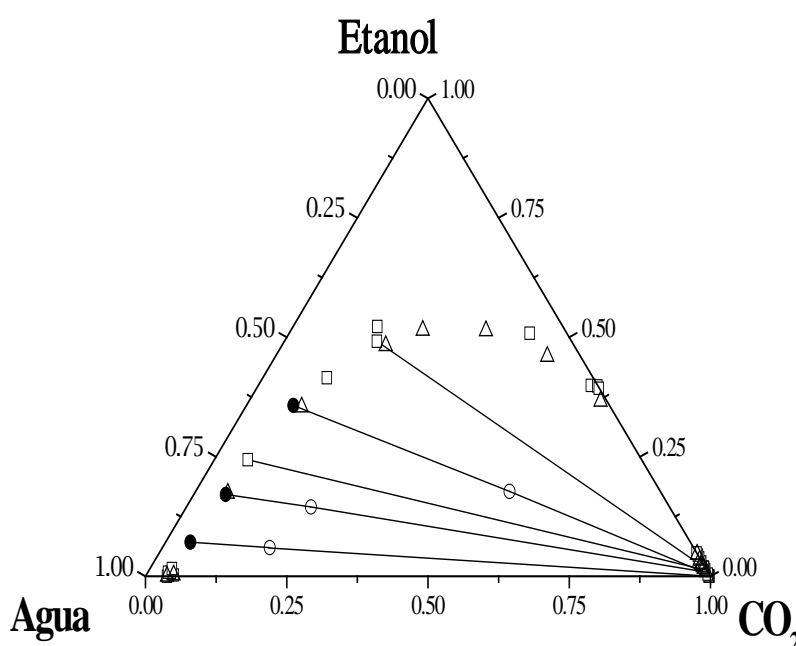


Figura 10: Diagrama ternario del equilibrio entre fases (fracciones en peso) para el sistema CO_2 + etanol + agua a 333.15 K y 10 MPa. (Δ) Lim et al. [120]; (\square) Budich et al. [121]; este trabajo: (\circ) composición global y (\bullet) composición de la fase líquida en equilibrio; (—) líneas de unión experimentales.

Sistema Escualeno + CO_2

El procedimiento para la determinación de la masa de CO_2 en la medición del equilibrio entre las fases de este sistema binario es el descrito anteriormente. Por otro lado, tras la descompresión y eliminación de CO_2 , la masa de escualeno

se determinó por pesada de los viales en una balanza analítica (Denver Instrument Apx-60) con 0.0001g de precisión.

Para este estudio en particular, la toma de las muestras de la fase supercrítica se llevó a cabo utilizando un vial (Figura 11) especialmente diseñado para cantidades pequeñas de muestra (≤ 100 mg), teniendo en cuenta el pequeño volumen de la celda y la solubilidad esperada.

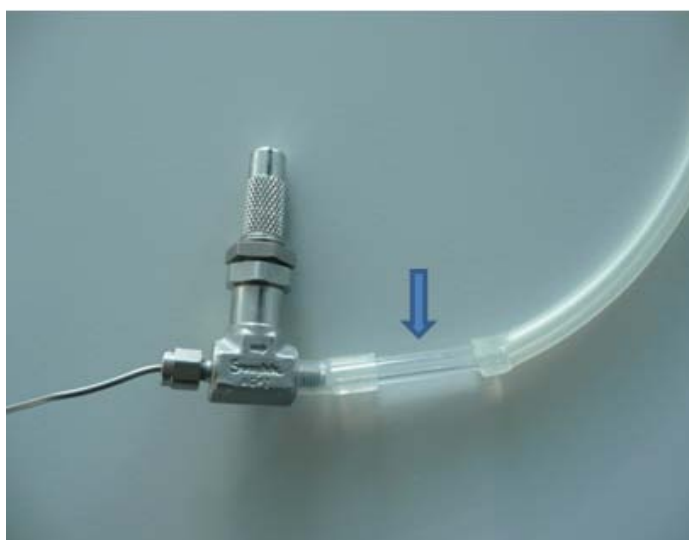


Figura 11: Detalle del vial utilizado para muestrear la fase supercrítica del sistema binario escualeno + CO_2 .

Para la determinación de la composición de la fase supercrítica, y para cada condición de temperatura y presión, se extrajeron sucesivamente 450 mL de CO_2 y se determinó la masa de escualeno recogida por pesada del vial de muestreo. Graficando el peso de escualeno recogido en función de la masa de CO_2 medida (cuatro puntos como mínimo) se obtiene una línea recta, cuya pendiente corresponde a la solubilidad de escualeno en CO_2 . Como ejemplo, en la Figura 12 se muestra la determinación de la solubilidad de escualeno en CO_2 a 323 K y 20 MPa, obtenida mediante el procedimiento descrito anteriormente. Tal como puede observarse en la figura, el valor de solubilidad resultante es 2.73% p/p.

En el caso de la fase líquida, se extrajeron durante el muestreo (100 a 200) mL de CO₂ (condiciones ambiente, c. a.), y (200 a 1000) mg de escualeno. La incertidumbre experimental de las fracciones en peso de CO₂ (z_{CO_2}) fue calculada como la desviación estándar promedio (DEP) entre los valores obtenidos:

$$\text{DEP} = (1/2) \sqrt{(1/N_{\text{exp}}) \sum (z_{\text{CO}_2}^{\text{I}} - z_{\text{CO}_2}^{\text{II}})^2}$$

Donde I y II representan experimentos llevados a cabo por duplicado y N_{exp} es el número de datos. Los valores de *DEP* calculados fueron de 0.004 en el caso de la fracción en peso de CO₂ en la fase líquida, y de 0.008 en el caso de la fracción en peso de CO₂ en la fase supercrítica.

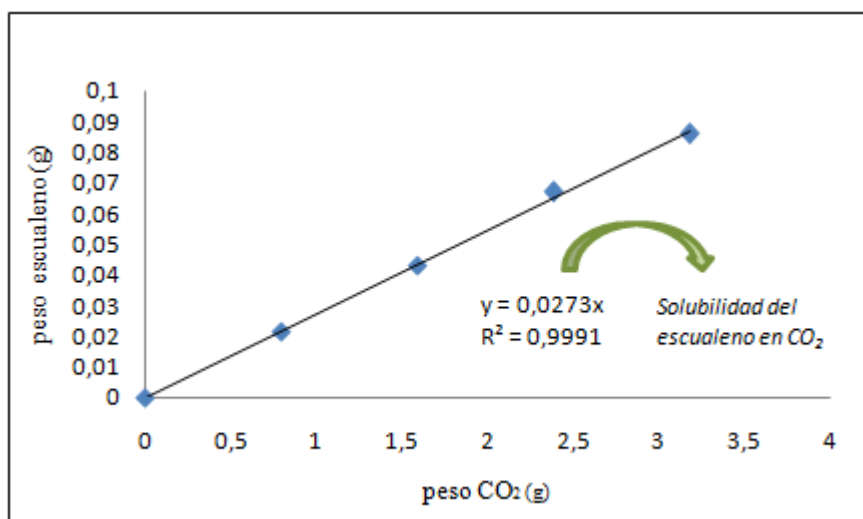


Figura 12: Determinación de la solubilidad de escualeno en CO₂ a 323 K y 20 MPa.

Sistema pseudo-ternario CO₂ + Etanol + Aceite de Girasol

El etanol y el aceite que contienen las muestras fueron recogidos en los viales de vidrio, previamente pesados en una balanza analítica de precisión (Ohaus Pionner PA214C con 0.0001 g de precisión), y separados del CO₂ por medio de una trampa fría. Los viales fueron colocados en estufa a 60°C donde se eliminó el

etanol por evaporación. La cantidad de etanol y aceite contenida en la muestra fue determinada pesando los viales antes y después de la evaporación de etanol.

La determinación del contenido de CO₂ se llevó a cabo volumétricamente tal como se ha descrito anteriormente. Durante el muestreo, la cantidad de CO₂ extraída fue de 400 - 500 mL (c. a.) de la fase supercrítica; la masa de etanol + agua recogida estuvo en el rango de (1 a 3000) mg. En el caso de la fase líquida, se extrajo la misma cantidad de CO₂ que en la fase supercrítica, y se recogieron en los viales de (1000 a 5000) mg de etanol + agua.

Todas las muestras se recogieron por duplicado, tanto cuando se observan dos fases en equilibrio como cuando se determina una sola fase dentro de la celda. Las desviaciones en las fracciones en peso calculadas han sido menores de 1% en todos los casos.

Sistema pseudo-cuaternario CO₂ + Monoglicérido + Diglicérido + Triglicérido

En este sistema el tiempo de reposo necesario para establecer el equilibrio entre las fases, observando una adecuada segregación de las mismas, fue de 18 h. Las muestras de glicéridos fueron recogidas en los viales de vidrio y separadas del CO₂ mediante el uso de una trampa fría. Para la fase supercrítica los viales empleados fueron como el que se muestra en la Figura 11. Todos los viales fueron pesados en una balanza analítica (Ohaus Pionner PA214C) con 0.0001g de precisión y las muestras fueron analizadas por HPLC-ELSD (Apartado 4.1).

La cantidad de CO₂ fue determinada volumétricamente como se ha descrito anteriormente, recogiendo 450 mL (c. a.) en la toma de muestra de la fase supercrítica y 100 mL (c. a.) en la toma de muestra de la fase líquida. La cantidad

de mezcla de glicéridos recogida fue de 1 – 10 mg en la fase supercrítica y de 100 – 1000 mg en la fase líquida.

Las muestras de la fase líquida fueron recogidas por duplicado; las desviaciones entre las fracciones en peso de CO₂ fueron menores que 0.5%. Las muestras de la fase supercrítica fueron recolectadas por triplicado. Dos muestras fueron empleadas para determinar la solubilidad de la mezcla de glicéridos, con desviaciones menores que 0.025% en la fracción en peso de CO₂. La tercera muestra de la fase supercrítica fue recogida exclusivamente para el análisis por HPLC-ELSD. En este caso, casi toda la fase supercrítica fue descargada fuera de la celda (no se cuantificó el CO₂) manteniendo la presión constante por medio del generador manual de presión. Así, se logró obtener una cantidad suficiente de muestra (5-10 mg) para poder proceder en forma confiable con el análisis químico. A 323 K y 35 MPa la cantidad de glicéridos disueltos en CO₂ fue tan baja que no fue posible recoger suficiente muestra para el análisis.

La mezcla de glicéridos (MG) también fue analizada por cromatografía líquida con detector de dispersión de luz evaporativo (HPLC-ELSD) para determinar su perfil de ácidos grasos y el método utilizado se describe en el Apartado 4.1.

Sistema CO₂ + bebida alcohólica (sistema modelo: CO₂ + Etanol + Agua)

El equilibrio entre fases de este sistema se midió teniendo en cuenta la composición global de la mezcla alimentada y la composición de la mezcla líquida una vez alcanzado el equilibrio. Es decir, la composición de la fase supercrítica no pudo ser medida debido a que, como se dijo anteriormente, la cantidad de etanol y agua disuelta en esta fase es muy pequeña (alrededor de 1-4% de etanol y menos del 1% de agua) y el volumen de la celda de equilibrio no

es lo suficientemente grande como para lograr recoger una cantidad fiable de material líquido.

Las muestras de la fase líquida fueron recogidas en los viales de vidrio previamente pesados en una balanza analítica de precisión; el CO_2 fue separado por el uso de una trampa fría. De las muestras recogidas se tomaron alícuotas y se analizaron por cromatografía de gases (CG) con el fin de determinar el contenido de etanol. Una descripción detallada del método cromatográfico utilizado en el análisis del contenido de etanol de las muestras se describe en el Apartado 4.2.

Una de las aplicaciones de los estudios de equilibrio entre fases de bebidas alcohólicas con CO_2 supercrítico fue encontrar condiciones de extracción que permitieran la reducción de etanol en vino de 10 a un 1% en peso. Para esto, se llevaron a cabo varios ensayos experimentales utilizando el equipo de extracción supercrítica que se muestra en la Figura 13.

La planta piloto de extracción supercrítica en contracorriente (EFS-CC) utilizada tiene las siguientes características: una columna de extracción en contracorriente (columna CC) con tres niveles de introducción de muestra (tope, medio y fondo); dos celdas de separación (capacidad de 270 mL cada una) donde tiene lugar una descompresión en cascada del extracto; y una trampa criogénica a presión atmosférica. El CO_2 fue precalentado a la salida de la bomba antes de su introducción en la columna. La planta de EFS-CC tiene instrumentación informatizada y un sistema de control, con varios dispositivos de seguridad incluyendo válvulas y alarmas.

La columna de extracción es de acero inoxidable 316 (17.6 mm d.i), empaquetada con anillos Fenske (3 x 0.5 mm). Su altura total es de 300 cm, mientras la altura efectiva utilizada (desde el punto de introducción de la muestra líquida al punto de alimentación de CO_2) fue de 240 cm. Las bombas utilizadas

para introducir CO_2 y muestra líquida a la columna fueron de Dosapro Milton Roy.

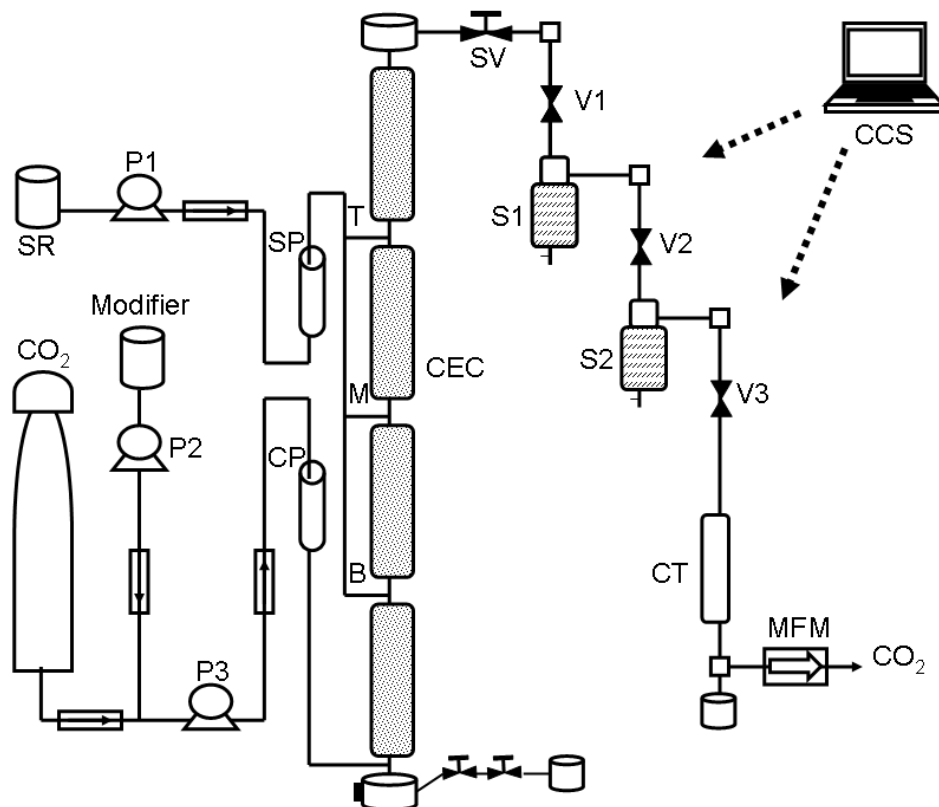


Figura 13: Esquema de la planta piloto de EFS-CC usada en el presente estudio. CCS, Sistema de control computarizado; SR, depósito de la muestra; P1, bomba de la muestra líquida; P2, bomba del modificador, P3, bomba del CO_2 ; SP, precalentador de la muestra; CP, precalentador del CO_2 ; CEC, columna de extracción en contracorriente; SV, válvula de seguridad; S1, separador 1; S2, separador 2; MFM, caudalímetro; CT, Trampa de enfriamiento; V1, V2, V3, válvulas micrométricas; T, nivel superior de introducción de la muestra; M, nivel medio de introducción de la muestra; B, nivel inferior de introducción de la muestra.

El procedimiento de extracción utilizado es el siguiente: el CO_2 fue bombeado ingresando en la columna a través del nivel inferior. Una vez alcanzadas la temperatura y presión de operación, el vino fue bombeado en contra-corriente (punto de introducción medio) a una velocidad de flujo constante de 0.2 kg/h para todos los ensayos experimentales y durante todo el tiempo de extracción. El flujo de CO_2 fue variado (1.8 - 6.0 kg/h) para conseguir

relaciones CO₂/vino de 9 - 30 kg/kg en los diferentes ensayos. La temperatura de la columna de extracción y del primer separador fue mantenida a 308 K para todas las condiciones experimentales.

Finalizada la introducción de muestra líquida a la columna (200 mL), el CO₂ fue bombeado durante otros 15 minutos para ayudar a la extracción de la muestra líquida restante que habría podido quedar dentro de la columna. En cada procedimiento/ensayo de extracción se recolectaron tres productos: dos extractos (uno en cada uno de los separadores) y el vino desalcoholizado (refinado) del fondo de la columna.

3. Medición del equilibrio líquido - líquido a presión ambiente del sistema Escualeno, Aceite de Oliva y Lactato de Etilo

3.1 Determinación de la temperatura de transición

Se preparó un total de 3 gramos de muestra líquida pesando en un vial las cantidades correspondientes de las sustancias (escualeno y lactato de etilo, aceite de oliva y lactato de etilo, o mezcla de aceite de oliva + escualeno y lactato de etilo) y utilizando una balanza analítica (Denver Instrument Apx-60) con 0.0001 g de precisión.

El vial fue sellado y, manteniendo la agitación de la muestra líquida con la ayuda de un imán, se introdujo en un baño y se encendió el calentamiento. La temperatura se elevó suficientemente hasta observar una fase transparente homogénea (50-60°C). Luego, el calentamiento fue apagado y la mezcla enfriada lentamente (típicamente, a una velocidad de 5°C/h). La disminución de la temperatura fue registrada continuamente acoplando un termómetro de mercurio al vial. La temperatura a la cual comenzó a aparecer turbidez en la mezcla fue

registrada como la temperatura de transición, es decir, la temperatura a la cual la mezcla se segrega en dos fases líquidas. Todos los experimentos fueron hechos al menos dos veces y la temperatura controlada con una precisión de ± 0.1 K.

En el caso del sistema pseudoternario escualeno + aceite de oliva + lactato de etilo, el estudio se llevo a cabo por la adición de diferentes cantidades de lactato de etilo a una mezcla de escualeno + aceite de oliva que contiene 30% p/p de escualeno. La mezcla fue seleccionada para representar la mezcla escualeno + triglicéridos que podría obtenerse de desodorizados de aceite de oliva, luego de transformar sus ácidos grasos libres y alquil ésteres de ácidos grasos en triglicéridos.

3.2 Medición del equilibrio líquido-líquido

La mezcla de escualeno + aceite de oliva (30% p/p de escualeno) y el etil lactato se mezclaron en un vial sellado. Se preparó un total de 3 gramos de muestra líquida pesando las cantidades correspondientes de las sustancias en una balanza de analítica (Denver Instrument Apx-60) con 0.0001 g de precisión. El vial fue introducido en un baño de agua y luego se encendió el calentamiento. La temperatura fue elevada (a 50-60°C) hasta observar una fase homogénea transparente. Entonces, el vial fue puesto en un baño de agua controlado y la temperatura fue fijada al valor deseado, por debajo de la temperatura de transición. La mezcla se dejó reposar por 24 horas para la segregación de las fases. Las muestras del tope (fase líquida liviana) y las del fondo (fase líquida pesada) fueron extraídas y finalmente fueron analizadas por HPLC-ELSD para determinar su composición.

4. Métodos analíticos utilizados para la determinación de la composición de las fases

4.1 HPLC-ELSD

Análisis de la mezcla de glicéridos (MG): Las muestras líquidas recogidas del equilibrio entre fases del sistema pseudo-cuaternario CO₂ + Monoglicérido + Diglicérido + Triglicérido se disolvieron en cloroformo antes del análisis. Estas muestras se analizaron en un sistema HPLC de Varian (Middelburg, The Netherlands) equipado con dos bombas (modelo Pro Star 210), un inyector (modelo 500), un modulo de gradiente (Pro Star 500) y un ELSD PL-ELS 2100 Ice (Polymer Laboratories, Varian, Middelburg, The Netherlands). La columna, ACE 5 SIL (250 mm x 4.6 mm, 5µm) se alojó en un horno (Thar Instruments, Inc., Pittsburgh, PA) y se mantuvo a 35°C durante todo el proceso de análisis.

El método HPLC-ELSD utilizado está basado en el reportado por Torres et al. [122] con algunas modificaciones. La velocidad de flujo del solvente fue de 2 ml/min de (A) isooctano: MTBE (70:30) y (B) propano-2-ol usando el gradiente mostrado en la Tabla 1. Las condiciones del ELSD fueron 1.6SLM nitrógeno, 35°C nebulizador, 35°C vaporizador y ganancia 3.

Para la cuantificación de los glicéridos se usaron curvas de calibrado de monoleína, 1,2 dioleína y trioleína respectivamente.

Tabla 1. Gradiente empleado en el análisis HPLC-ELSD de las mezclas de glicéridos.

Tiempo (min)	%A	%B
0	100	0
7	100	0
8	80	20
15	80	20
16	100	0
20	100	0

Análisis de la mezcla aceite de oliva + escualeno y lactato de etilo: Las muestras obtenidas del estudio del equilibrio líquido-líquido de la mezcla aceite de oliva -escualeno (30% p/p escualeno) y lactato de etilo se disolvieron en cloroformo y se analizaron posteriormente en el mismo sistema de HPLC utilizado para el análisis de la mezcla de glicéridos (MG). El método HPLC-ELSD aplicado en este caso también está basado en el reportado por Torres et al. [122] con algunas modificaciones. La velocidad de flujo del solvente fue de 2 ml/min de (A) isooctano y (B) MTBE: propano-2-ol (80:20). El gradiente usado fue: 2 min, 100 % A; 3 min, 95 % A; 8 min, 90 % A; 13 min, 80 % A; 15 min, 80 % A, mantenido durante 2 min; 18 min, 100 % A, mantenido durante 2 min. Las condiciones del ELSD fueron 1.6SLM nitrógeno, 35°C nebulizador, 35°C vaporizador y ganancia 3.

4.2 Cromatografía de Gases (CG)

Análisis de Etanol: Un cromatograma de gas Perkin-Elmer Autosystem (Perkin-Elmer, Norwalk, CT) equipado con un inyector programado split/splitless (PSS) y un detector de ionización de llama (FID) fue empleado para evaluar el contenido de etanol de los extractos supercríticos. El sistema fue acoplado a un software cromatográfico (Turbochrom). La columna utilizada es una columna capilar de Sílice fundida de 30 m x 0.25 mm de d.i (Quadrex Corp., New Haven, CT) cubierta con una capa de 0.25 μ m Carbowax 20M (polietilenglicol). Para evaluar el contenido de etanol de los extractos supercríticos recogidos tanto en el refinado como en los separadores se preparó una curva de calibración empleando soluciones blanco de etanol (de 0 a 20% v/v contenido de etanol).

Las muestras con un contenido de etanol superior a 20% fueron diluidas antes de su análisis. Las temperaturas del inyector y detector se fijaron en 210 °C y 280 °C, respectivamente. Como gas carrier se utilizó Helio a 15 psig. La

relación de split fue de 1:20 y el volumen inyectado de muestra fue 1 μ L. El programa de temperatura utilizado es el siguiente: comenzando a 39 °C (durante 3 min), luego calentamiento hasta 65 °C (durante 1min) a 5 °C/min, y luego calentamiento a una temperatura final de 200 °C (durante 1 min) a 40 °C/min. Bajo estas condiciones el etanol eluye a 7.57 min.

Análisis de ácidos grasos: Para la derivatización de los glicéridos se utilizó hidróxido de potasio en metanol como catalizador a temperatura ambiente de acuerdo con ISO-IDF [123]. El análisis de los ácidos grasos metil éster (FAME) obtenidos se hizo en un cromatógrafo gas-líquido (Agilent 6890 N Network System, Agilent Technologies, Santa Clara, CA) sobre una columna capilar de sílice fundida (100 m \times 0.25 mm, Varian, Middelburg, the Netherlands) bajo las condiciones reportadas por Luna et al. [124]. Los ácidos grasos fueron identificados con un material de referencia certificado de la Oficina de la Comunidad Europea de Referencia (CRM 164) y los patrones AGME de Nu-Chek Prep Inc. (GLC patrones de referencia 455 y 461). Como patrón interno se usó C19:0.

Capítulo IV: Equilibrio entre fases de compuestos alimentarios y solventes verdes

1. Sistema binario Escualeno + CO₂

1.1 Motivación

El escualeno (2, 6, 10, 15, 19, 23 - hexametil tetracosahexaeno) es un importante componente de la epidermis porque protege la superficie de la piel de la peroxidación lipídica. Además, se ha demostrado que suplementando la dieta con escualeno se puede reducir los niveles de colesterol y triglicéridos en animales [125]. Así, el escualeno puede ser un complemento útil para promover los efectos de algunas drogas para la reducción del colesterol. Por otro lado, los estudios más recientes se dirigen hacia el uso terapéutico del escualeno en una variedad de cánceres [126].

En la literatura se ha reportado la purificación de escualeno a partir de diferentes fuentes naturales y utilizando diversos procesos, tales como la destilación molecular, la cromatografía en contracorriente a alta velocidad (HSCCC) y la extracción en contracorriente con CO₂ supercrítico [32, 51, 127-131].

El aceite de hígado de tiburón es la fuente natural de escualeno más abundante, pero también el escualeno se encuentra como un constituyente menor en el aceite de oliva. Así, los residuos del proceso de desodorización de aceite de oliva son una materia prima atractiva para la producción de escualeno de origen vegetal.

Utilizando CO₂ supercrítico (CO₂SC), Catchpole et al. [127, 130] estudió la recuperación de escualeno a partir de aceite de hígado de tiburón, Bondioli et al. [131] investigó la concentración de escualeno de desodorizados de aceite de oliva y Vázquez et al. [32] reportó la purificación de escualeno a partir del producto de

la etilación de desodorizados de aceite de oliva. Todos los trabajos coinciden en la capacidad de la tecnología de CO₂ supercrítico para purificar escualeno a partir de materias primas de origen lipídico. La simulación y optimización de estos procesos requiere del conocimiento de datos de equilibrio de fases del sistema Escualeno + CO₂, así como de una herramienta termodinámica capaz de predecir con precisión la composición de las fases en equilibrio.

Para este sistema binario existen datos previos publicados en la literatura, tales como las mediciones realizadas por Catchpole et al. [51, 128] y Brunner et al. [132]. Recientemente, Correa et al. [133] reportó nuevos datos de solubilidad de escualeno en CO₂SC y discutió la aplicación de dos modelos termodinámicos conocidos, la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR-EoS) y la Ecuación de Estado de Contribuciones Grupales (GC-EoS), para representar los datos de solubilidad medidos.

Los datos experimentales del equilibrio entre fases del sistema binario Escualeno + CO₂ que se encuentran disponibles en la literatura son escasos y, además, presentan discrepancias considerables. Con el fin de aportar nuevos datos y evaluar la calidad de los datos existentes, se midió el equilibrio entre fases de este sistema a presiones entre 10 y 35 MPa, y a temperaturas de 313, 323 y 333 K. Los resultados experimentales obtenidos fueron comparados con los datos de la literatura [51, 128, 132, 133] y fueron representados usando el modelo GC-EoS.

1.2 Resultados experimentales

La Tabla 1 muestra los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor (ELV) obtenidos a las diferentes condiciones de temperatura y presión. De acuerdo con lo esperado, a temperatura constante, la solubilidad del escualeno

(fracción en peso de escualeno, w_2) en la fase supercrítica y la solubilidad del CO_2 (fracción en peso de CO_2 , w_1) en la fase líquida aumentan con la presión.

Tabla 1. Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario Escualeno+ CO_2 .

T/K	p/MPa	w_1 : fracción en peso de CO_2 (fase líquida)	w_2 : fracción en peso de escualeno (fase supercrítica)
333	35	0.448	0.101
	30	0.369	0.054
	25	0.326	0.037
	20	0.272	0.023
	15	0.236	0.007
	10	0.177	-
323	35	0.388	0.093
	30	0.345	0.066
	25	0.318	0.045
	20	0.295	0.027
	15	0.271	0.011
	10	0.198	0.001
313	30	0.378	0.079
	25	0.305	0.054
	20	0.274	0.033
	15	0.253	0.016
	10	0.224	0.001

La Figura 1 muestra una comparación general entre los datos de solubilidad del escualeno reportados por diferentes autores [51, 128, 132, 133] y los nuevos datos medidos en este trabajo. Los símbolos en la Figura 1 no distinguen temperaturas sino sólo la fuente bibliográfica de los datos (los rangos de temperatura experimentales están dados en la leyenda de la Figura 1). Como se observa, nuestros datos comparan cualitativamente bien con el resto de los datos disponibles. Particularmente, en el rango de altas presiones, nuestros datos son más similares a los datos reportados por Brunner et al. [132] que a las solubilidades medidas por Martínez-Correa et al. [133]

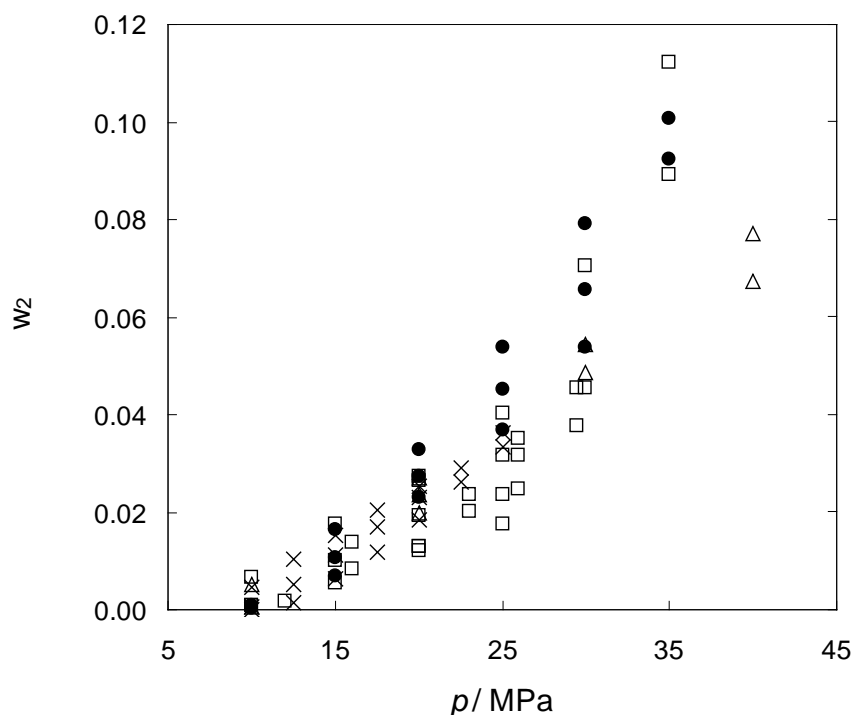


Figura 1. Solubilidad del escualeno (fracción en peso, w_2) en CO_2 supercrítico: comparación entre los datos experimentales reportados en la literatura y los datos medidos en este trabajo: \times , ref [60] y [61], $T = (313 \text{ a } 323) \text{ K}$; \square , ref [66], $T = (313 \text{ a } 373) \text{ K}$; \triangle , ref [67], $T = (313 \text{ a } 323) \text{ K}$; \bullet , este trabajo, $T = (313 \text{ a } 333) \text{ K}$.

La Figura 2 muestra los datos de solubilidad de escualeno en CO_2 supercrítico en función de la temperatura y la presión, según los diferentes grupos de datos reportados en la literatura y los datos medidos en esta tesis. Como se observa en las diferentes representaciones, todos los grupos de datos muestran una dependencia suave de la solubilidad con la temperatura; a bajas presiones ($< 25 \text{ MPa}$) la solubilidad aumenta cuando disminuye la temperatura (debido al aumento de la densidad del CO_2), pero este comportamiento se invierte a presiones mayores de 25 MPa .

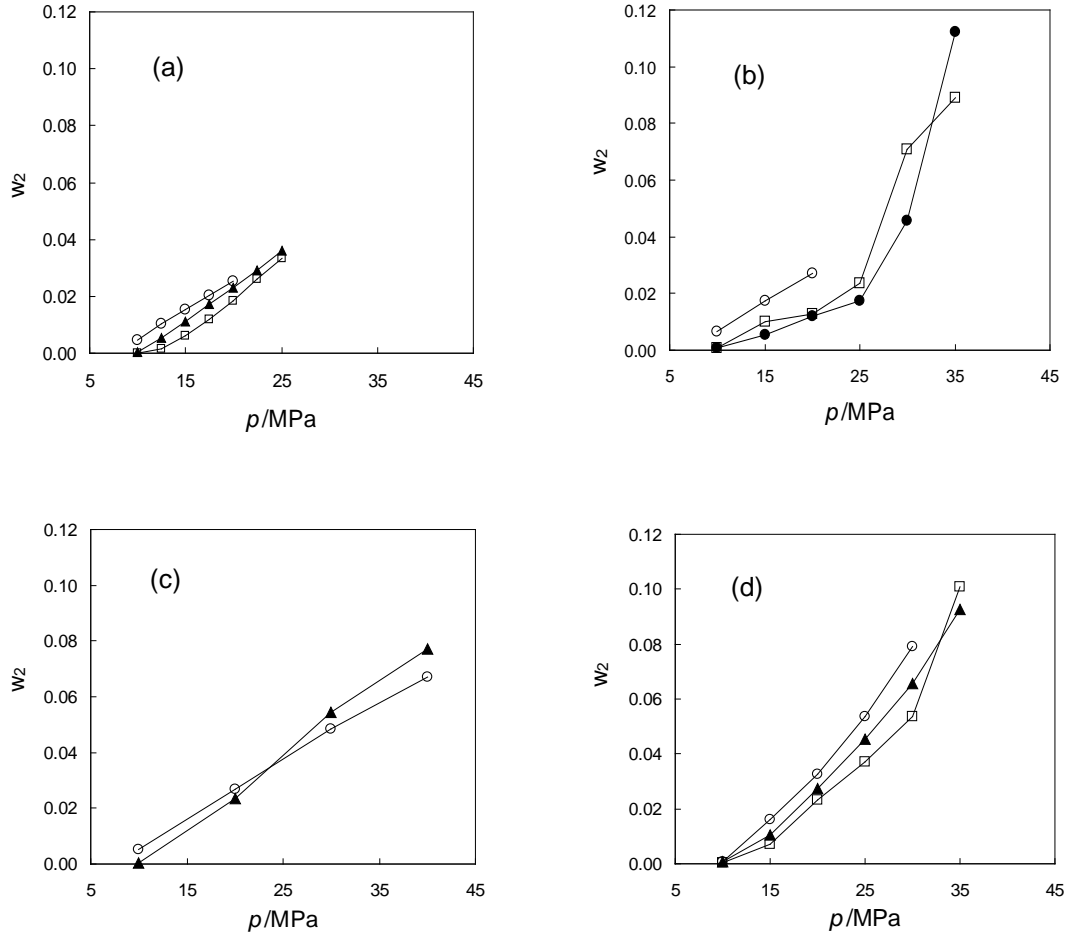


Figura 2. Solubilidad de escualeno en CO_2SC (fracción en peso, w_2): variación con la temperatura según los diferentes grupos de datos: (a) ref [51] y [128]; (b) ref [132]; (c) ref [133]; (d) este trabajo. Símbolos: \circ , $T = 313 \text{ K}$; \blacktriangle , $T = 323 \text{ K}$; \square , $T = 333 \text{ K}$; \bullet , $T = 363 \text{ K}$.

Con el objetivo de determinar las discrepancias entre las diferentes fuentes de datos experimentales, en la Tabla 2 se dan las desviaciones relativas promedio (DRP) entre las composiciones reportadas en la literatura y las medidas en este trabajo. Solamente fueron considerados los datos obtenidos a la misma temperatura y presión; la Tabla 2 muestra los valores de DRP obtenidos a 333 K. Como puede verse en la tabla, los datos medidos en esta tesis son más similares a los valores reportados por Brunner et al. [132] que a aquellos medidos por Catchpole et al. [51, 128] (a otras temperaturas se han obtenido conclusiones análogas).

Brunner et al. [132] empleó una celda de equilibrio cerrada, similar a la utilizada en este trabajo, de la cual fueron extraídas pequeñas cantidades de muestra después de alcanzadas las condiciones de equilibrio en la mezcla (en nuestros experimentos, fueron necesarias 3 horas para asegurar una clara segregación de las fases). En cambio, Catchpole et al. [51, 128] empleó una columna rellena en contracorriente, la cual no se considera un dispositivo apropiado para llevar a cabo medidas de equilibrio entre fases. Varias fuentes de error pueden ser identificadas, tales como la posibilidad de una pequeña diferencia entre la densidad del escualeno y del CO₂, una insuficiente velocidad de flujo de escualeno y/o altura de relleno para lograr la saturación, y la variación de la solubilidad aparente con la velocidad de flujo del CO₂ [51]. Las discrepancias de nuestros datos con los reportados por Catchpole et al. [51, 128] deben ser atribuidas, indiscutiblemente, a las diferencias en el tipo de equipo experimental empleado.

Tabla 2. Equilibrio entre fases del sistema Escualeno + CO₂: desviaciones relativas promedio (DRP^a) entre las composiciones de las fases reportadas en la literatura y los datos obtenidos en este trabajo a 333 K y presiones de 10 a 35 MPa.

Ref.	% DRP en w_1 (fracción en peso CO ₂ en la fase líquida)	% DRP en w_2 (fracción en peso Escualeno en la fase supercrítica)
Catchpole et al. ^{4, 5}	15.9	48.1
Brunner et al. ⁹	6.4	27.1

^a $DRP = (1/N_{\text{exp}}) \sum |w_i^{\text{este trabajo}} - w_i^{\text{ref}}| / w_i^{\text{este trabajo}}$, siendo N_{exp} el número de datos experimentales y w_i la fracción en peso de CO₂ en la fase líquida o la fracción en peso de escualeno en la fase supercrítica.

1.3 Modelización de los datos

La solubilidad de escualeno en CO₂SC ha sido representada en la literatura usando diferentes aproximaciones, tales como ecuaciones semi-empíricas basadas en la densidad [51, 128, 133] y la ecuación de estado PR-EoS [32, 51, 128-133]. La modelización de la composición de ambas fases en equilibrio (es decir, la fase líquida como la fase supercrítica simultáneamente) fue estudiada por Catchpole et al. [51], aplicando la PR-EoS y la regla de mezclado de Kwak y Mansoori (PR-KM EoS). Por otro lado, Brunner et al., [132] usaron la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong con la regla de mezclado Mathias-Klotz-Prausnitz (SRK-MKP EoS). Aunque las desviaciones entre las composiciones experimentales y las calculadas no fueron reportadas cuantitativamente en ninguno de los dos trabajos, se puede observar (en los correspondientes gráficos presentados, fracción en peso de CO₂ vs presión) una representación cualitativamente satisfactoria de la composición de las fases en equilibrio. Sin embargo, además de utilizar un set de parámetros diferente para cada temperatura considerada, el procedimiento adoptado para correlacionar los datos experimentales no fue simple en ninguno de los dos casos. Por ejemplo, para lograr un buen ajuste de los datos, Catchpole et al. [51] optimizó los parámetros a y b del CO₂ en la ecuación PR-KM para cada condición de temperatura y presión. En la aplicación de la SRK-MKP EoS, Brunner et al. [132] correlacionó datos de densidades de líquido saturado y presiones de vapor para ajustar los parámetros críticos de los componentes puros, pero los parámetros críticos ajustados para el CO₂ (310.11 K y 8.28 MPa) resultaron considerablemente mayores que los valores reales (304.19 K y 7.38 MPa). Es decir, ambos trabajos de modelización [51, 132] recurren a métodos poco convencionales para ajustar los parámetros y, por lo tanto, presuponen que la representación termodinámica del equilibrio entre fases del sistema binario Escualeno + CO₂ no es fácil de llevar a cabo.

En este trabajo, se evaluó la capacidad de un modelo basado en contribuciones grupales, la ecuación de estado GC-EoS, para representar los datos experimentales medidos. En trabajos previos [18], este modelo fue satisfactoriamente utilizado para representar el equilibrio entre fases de sustancias de alto peso molecular y CO₂SC. Sin embargo, en el caso del escualeno y usando los datos experimentales de Catchpole et al. [51, 128], los estudios previos realizados [32] demostraron una representación poco satisfactoria.

En el modelo GC-EoS los parámetros del grupo CH=C y sus interacciones con el CO₂ fueron estimados originalmente por Pusch et al. [34]. Estos parámetros fueron obtenidos utilizando datos binarios de ELV de CO₂ y olefinas de bajo peso molecular y, por lo tanto, es razonable que proporcionen una predicción sólo aproximada del comportamiento de fases de mezclas de CO₂ con olefinas de alto peso molecular, tales como el escualeno.

Por lo tanto, Vázquez et al. [32] estimaron nuevos parámetros utilizando los datos experimentales de Catchpole et al. [51, 128] y, aunque se logró una notable mejora, la extrapolación de los cálculos a presiones superiores a las empleadas en el proceso de ajuste, no proporcionan resultados satisfactorios (ver Figura 3).

En una contribución reciente, Martínez-Correa et al. [133] demostró que la representación del ELV del sistema Escualeno + CO₂ usando el modelo GC-EoS depende fuertemente del valor del diámetro crítico d_c del escualeno (los valores particulares de temperatura y presión crítica no afectan significativamente a los cálculos). Sin embargo, ninguna de las diferentes combinaciones (parámetros energéticos y diámetro crítico de escualeno) empleadas lograron reproducir satisfactoriamente la solubilidad del escualeno en CO₂ hasta presiones de 40 MPa. [133].

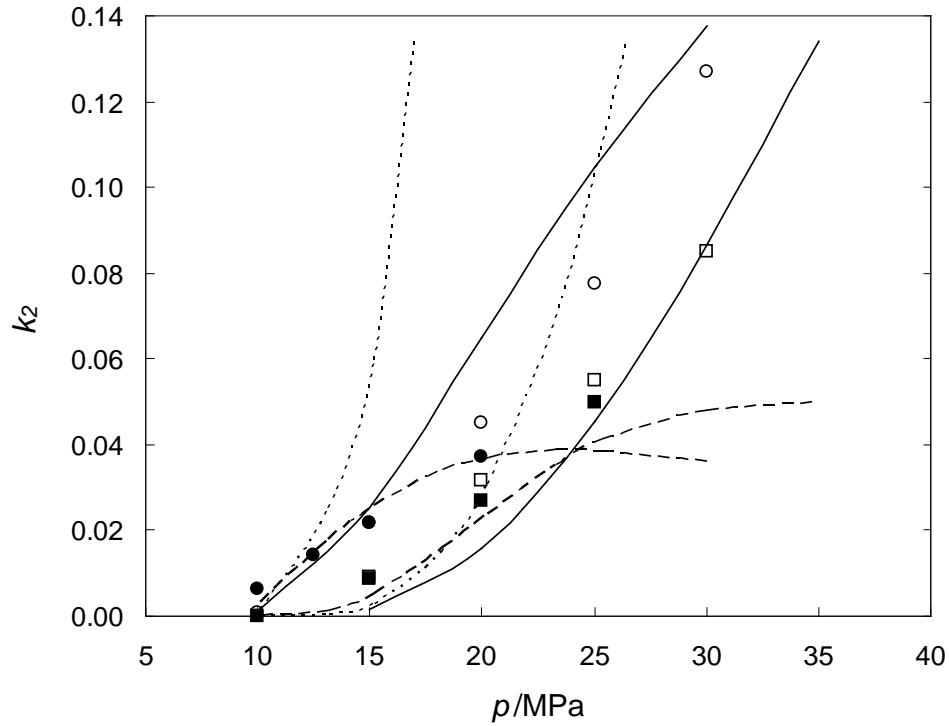


Figura 3. Constantes de equilibrio del escualeno (k_2 = fracción en peso en la fase supercrítica / fracción en peso en la fase líquida): \circ , este trabajo, $T = 313$ K; \square , este trabajo, $T = 333$ K; \bullet , refs [51] y [128], $T = 313$ K; \blacksquare , refs [51] y [128], $T = 333$ K; - - -, GC-EoS con los parámetros originales [34]; — —, GC-EoS con los parámetros ajustados por Vázquez et al [32]; — —, GC-EoS con los nuevos parámetros ajustados en este trabajo.

En este trabajo, los parámetros grupales y los parámetros críticos del escualeno (T_c y d_c) fueron simultáneamente ajustados usando los datos experimentales mostrados en la Tabla 1. La presión crítica (P_c) del escualeno fue calculada de acuerdo a la ecuación dada por Skjold-Jørgensen [29]: $d_c = (0.08943RT_c/P_c)^{1/3}$. Los valores críticos del escualeno resultaron ser $T_c = 828$ K, $P_c = 0.89$ MPa, y $d_c = 8.845$ cm \cdot mol $^{-1}$, los cuales están en acuerdo con los distintos valores presentados y utilizados por Martínez-Correa et al. [133]. Los valores óptimos obtenidos para los parámetros energéticos grupales se muestran en la Tabla 3 y se comparan con los parámetros ajustados en trabajos previos [32, 34] y con los empleados por Martínez-Correa et al. [133].

Tabla 3. Modelización del equilibrio entre fases de Escualeno + CO₂ utilizando el modelo GC-EoS: parámetros de grupo puro y de interacción binaria obtenidos utilizando diferentes grupos de datos experimentales.

Parámetros de grupo puro

	Temperatura de referencia, T^*/K	Área superficial de grupo, q	Parámetros energéticos ^a		
			g	g'	g''
CH=C ^b	600.	0.676	546780.	-1.0966	0.0
CH=C ^c	600.	0.676	421650.	-1.3756	0.0
CH=C ^d	600.	0.676	510000.	-1.6379	-0.0416

Parámetros de interacción binaria entre grupos

i	j	Parámetros de interacción atractiva		Parámetros de no aleatoriedad	
		k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH=C ^b	1.057	0.0	0.0	0.0
	CH=C ^c	0.882	0.022	-14.25	-14.25
	CH=C ^d	0.9831	0.235	-7.91	2.50
CH ₂ /CH ₃	CH=C ^d	1.0488	-0.033	- 4.12	- 5.58

^a cm⁶·atm·mol·(segmento de área superficial)⁻²; ^b parámetros originales [34]; ^c parámetros ajustados por Vázquez et al. [32]; ^d parámetros ajustados en este trabajo.

Las Figuras 3 y 4 muestran que los nuevos parámetros proporcionan una representación del equilibrio entre fases del sistema Escualeno + CO₂ mucho más satisfactoria, en comparación con los parámetros previamente reportados. Sin embargo, hay que destacar que la mejora obtenida en este trabajo se ha logrado por la introducción de parámetros de interacción binaria entre los grupos parafínicos (CH₂, CH₃) y olefínicos (CH=C). Es decir, tal como en trabajos previos [32, 133] cuando se consideraron las interacciones olefina-CO₂ y/o parafina-CO₂ como parámetros de optimización no fue posible obtener una representación satisfactoria. La introducción de parámetros no ideales para la interacción parafina-olefina no es un proceso usual adoptado en los modelos basados en contribuciones grupales, y debe ser interpretado como una deficiencia del modelo, si se considera además que el número de grupos funcionales implicados en la modelización del sistema Escualeno + CO₂ es muy reducido.

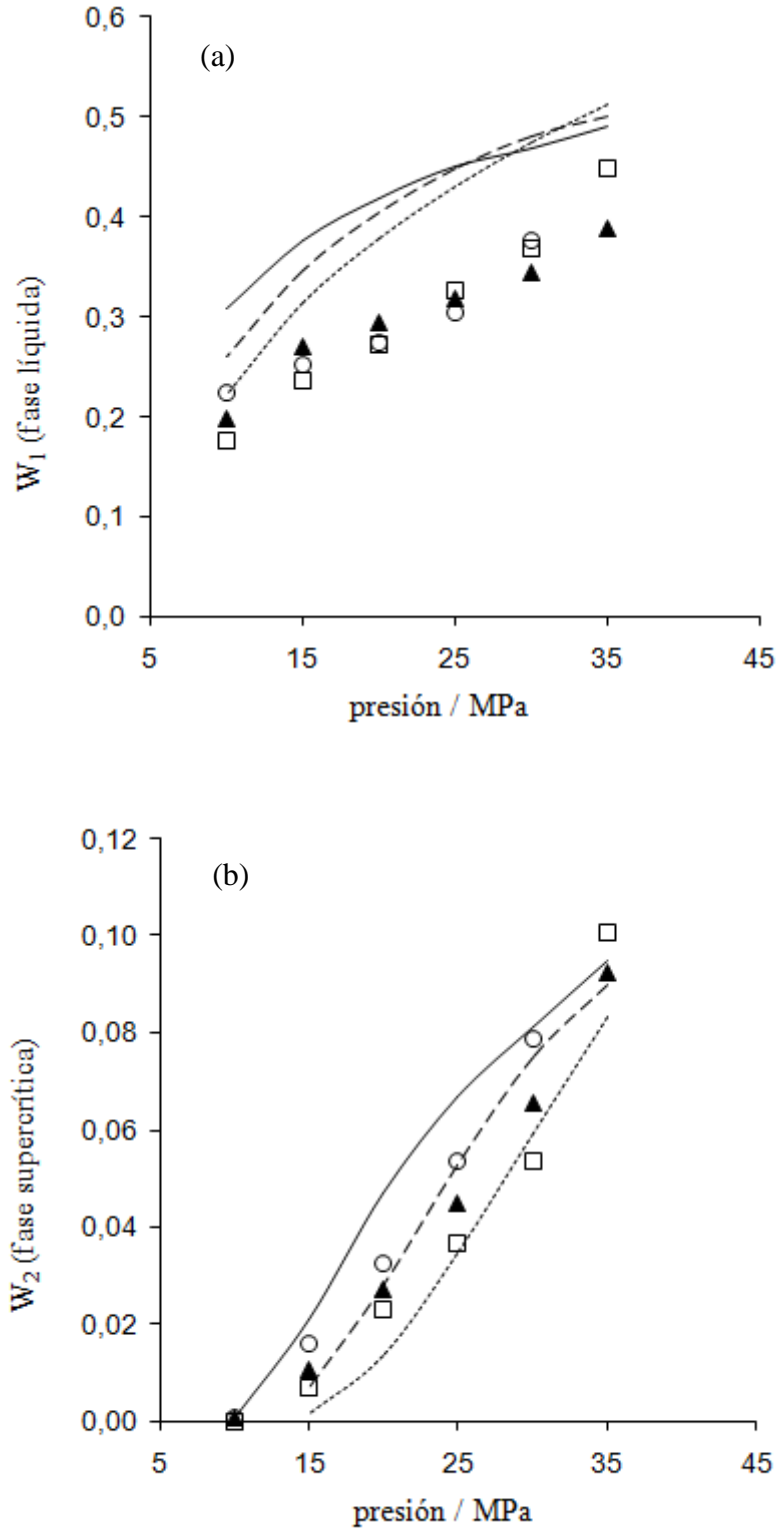


Figura 4. Equilibrio entre fases del sistema Escualeno + CO₂: (a) Fracción en peso del CO₂ (w_1) en la fase líquida; (b) Fracción en peso del escualeno (w_2) en la fase supercrítica. Datos medidos en este trabajo: ○, $T = 313$ K; ▲, $T = 323$ K; □, $T = 333$ K. Representación del modelo GC-EoS utilizando los parámetros ajustados en este trabajo: - - -, $T = 333$ K; — —, $T = 323$ K; —, $T = 313$ K.

2. Sistema pseudo-ternario Aceite de Girasol + Etanol + CO₂

2.1 Motivación

Entre las reacciones catalíticas en CO₂ supercrítico o utilizando CO₂ subcrítico como medio de reacción, la etanólisis de aceites vegetales catalizada por lipasas para producir monoglicéridos y diglicéridos representa una potencial aplicación [134]. Estas sustancias tienen numerosas aplicaciones en la industria de alimentos, tales como emulgentes para la preparación de alimentos procesados, sustitutos de grasas o aceites, y materia prima para la síntesis de ciertos lípidos. Las reacciones catalizadas utilizando lipasas pueden mejorar selectivamente la producción de un tipo de producto u otro (monoglicéridos o diglicéridos).

La etanólisis de aceites vegetales catalizada por lipasas y utilizando CO₂ como medio de reacción, requiere preferentemente condiciones de operación donde exista una única fase líquida homogénea. Así, el conocimiento del comportamiento del equilibrio de fases de la mezcla reactiva con CO₂ permite la selección de condiciones adecuadas para la reacción de etanólisis, tales como temperatura, presión, relación etanol/aceite o cantidad de CO₂ disuelto.

Datos experimentales relacionados con el equilibrio entre fases a altas presiones de mezclas que comprenden CO₂ y triglicéridos o aceites comestibles, han sido extensamente estudiados y reportados en la literatura [135]. Por otro lado, datos de equilibrio liquido-vapor del sistema binario etanol + CO₂ también han sido ampliamente investigados y reportados (como ejemplo, se refiere el trabajo de Adrian et al. [136]). Sin embargo, en relación a las mezclas ternarias Aceite + Etanol + CO₂ se han publicado algunos datos de solubilidad del aceite en CO₂ supercrítico con etanol como cosolvente [137] (es decir, la composición

de la fase supercrítica) y sólo el trabajo de Geana & Seiner [138] presenta algunos pocos datos (y sólo en forma gráfica) sobre la composición en equilibrio de ambas fases (liquida y supercrítica) para el sistema Aceite de Rape + Etanol + CO₂.

En este trabajo, fue investigado el comportamiento del equilibrio entre fases de la mezcla pseudoternaria Aceite de girasol + Etanol + CO₂ en diferentes condiciones de temperatura y presión (313 K y 13 MPa; 333 K y 20 MPa). Se observó una fase liquida y una fase supercrítica en equilibrio para altas concentraciones de CO₂, mientras que el equilibrio entre dos fases líquidas fue observado en el rango de bajas concentraciones de CO₂. En ambos casos, a una presión y temperatura dada, las muestras de las fases en equilibrio fueron extraídas de la celda y se determinó la concentración de éstas para obtener las correspondientes líneas de unión.

La ecuación de estado de contribuciones grupales (GC-EoS) desarrollada por Skjold-Jørgensen [29] fue empleada para correlacionar los datos experimentales obtenidos en ambos tipos de equilibrio entre fases.

2.2 Resultados experimentales

El equilibrio entre fases del sistema Aceite de Girasol + Etanol + CO₂ se midió en dos condiciones experimentales diferentes de temperatura y presión: (313 K - 13 MPa) y (333 K - 20 MPa). De acuerdo a la regla de las fases en un sistema de tres componentes y fijadas la temperatura y presión, pueden coexistir hasta un máximo de tres fases en equilibrio. En las condiciones de temperatura y presión estudiadas para este sistema no se observó la formación de tres fases.

Para mezclas con una concentración inicial de CO₂ alta, se observó un equilibrio bifásico entre una fase líquida donde el aceite es el componente

mayoritario, y una fase supercrítica dónde el CO_2 es el componente mayoritario (equilibrio L+FSC). Para mezclas con una concentración inicial de CO_2 baja, el equilibrio bifásico corresponde a dos fases líquidas (L+L): una fase oleosa y otra etanólica.

Las Tablas 4 y 5 muestran el tipo de equilibrio (L+FSC ó L+L) y la composición en peso obtenidas para cada una de las fases en equilibrio. Las Figuras 5 y 6 muestran las líneas de unión (*tie-lines*) obtenidas en las dos condiciones de temperatura y presión exploradas: 313 K y 13 MPa (Figura 5) y 333 K y 20 MPa (Figura 6).

Tabla 4. Composición en peso (% p/p) de los componentes en las fases en equilibrio a 313 K y 13 MPa.

COMPOSICIÓN FASE PESADA			COMPOSICIÓN FASE LIVIANA			TIPO DE EQUILIBRIO
% CO ₂	% etanol	% aceite	% CO ₂	% etanol	% aceite	
0,00	15,26	84,74	0,00	92,83	7,17	L + L
6,73	18,68	74,57	13,83	81,35	4,82	L + L
16,56	20,96	62,47	26,89	58,3	14,80	L + L
26,20	0,00	73,80	100,00	0,00	0,00	L + FSC
31,00	2,60	66,40	95,68	4,32	0,00	L + FSC
31,73	6,92	61,35	90,17	9,83	0,00	L + FSC
31,96	11,03	57,01	84,55	14,95	0,50	L + FSC
34,13	16,14	49,73	58,45	37,50	4,05	L + FSC
31,47	50,03	18,50	32,53	49,01	18,46	Fase Homogénea

Tabla 5. Composición en peso (% p/p) de los componentes en las fases en equilibrio a 333 K y 20 MPa.

COMPOSICIÓN FASE PESADA			COMPOSICIÓN FASE LIVIANA			TIPO DE EQUILIBRIO
% CO ₂	% etanol	% aceite	% CO ₂	% etanol	% aceite	
0,00	23,05	76,95	0,00	87,77	12,23	L + L
7,37	24,84	67,79	9,03	77,72	13,25	L + L
10,41	25,28	64,31	13,08	72,44	14,48	L + L
28,04	0,00	71,96	100	0,00	0,00	L + FSC
31,74	4,04	64,18	93,72	6,28	0,00	L + FSC
33,92	8,47	57,60	89,11	10,88	0,01	L + FSC
36,45	11,38	52,17	84,30	15,69	0,01	L + FSC
37,87	14,02	48,11	77,21	20,69	2,09	L + FSC
41,11	16,24	42,65	69,05	24,66	6,29	L + FSC
42,95	30,54	26,53	43,01	29,35	27,64	Fase homogénea
24,89	28,86	46,25	25,04	27,96	47,00	Fase homogénea
19,52	25,67	54,81	18,96	26,02	55,02	Fase homogénea

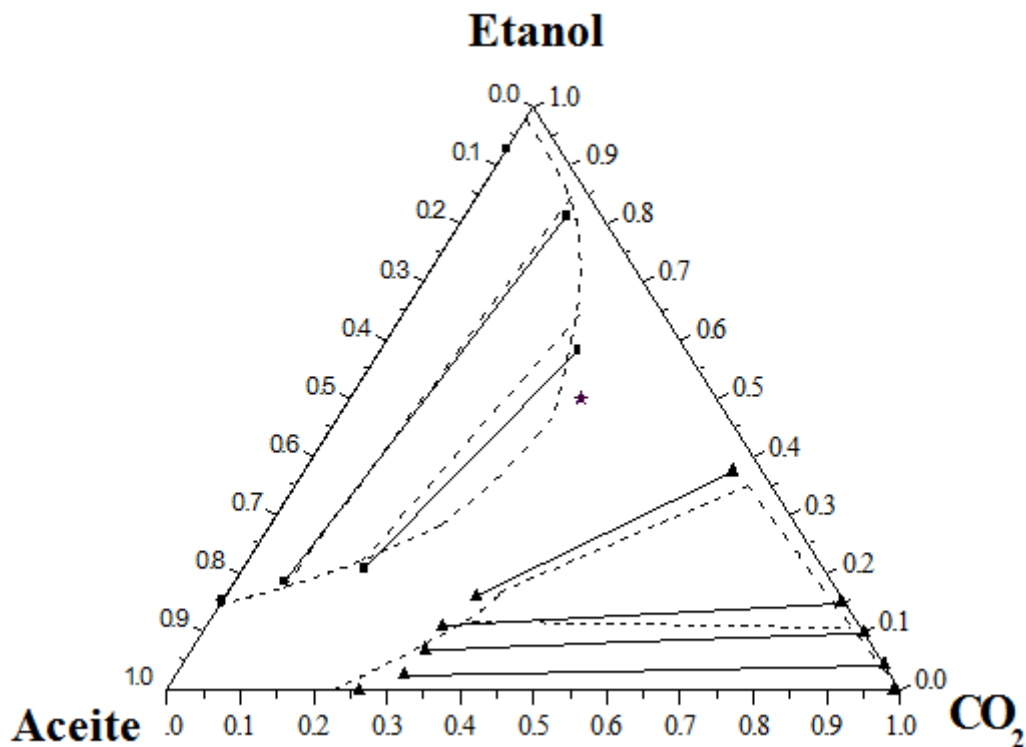


Figura 5: Diagrama de fases de la mezcla pseudo-ternaria Aceite de Girasol + Etanol + CO_2 a 313 K y 13 MPa. (—■—) Líneas de unión experimentales L+L; (—▲—) líneas de unión experimentales L+FSC; (★) fase homogénea experimental; (---) modelo GC-EoS.

La existencia de una región homogénea (entre las regiones bifásicas) se observó visualmente pero también, en este caso, se recogieron muestras de la fase superior y de la fase inferior, con el fin de analizar y verificar que ambas muestras tienen la misma composición (ver Tablas 4 y 5).

Como puede deducirse de las Figuras 5 y 6, la región homogénea es más extensa a 333 K y 20 MPa, siendo mayor la solubilidad mutua del sistema binario etanol + aceite en dichas condiciones. Del mismo modo, una mezcla con una composición global de 35 % p/p de etanol sólo puede presentar equilibrio L-L a 333 K y 20 MPa, mientras que también puede presentar equilibrio L-FSC a 313 K y 13 MPa.

2.3 Modelización de los datos

La representación del equilibrio de fases de los datos experimentales obtenidos en este trabajo se llevó a cabo utilizando el modelo GC-EoS. Los parámetros energéticos correspondientes han sido obtenidos de la literatura [18], a excepción de los parámetros de interacción binaria entre el grupo triglicérido TG ((CH₃COO)₂CH₂COO) y el grupo alcohol CH₂OH, los que se ajustaron utilizando los datos de equilibrio L+FSC y L+L experimentalmente medidos en este trabajo.

El aceite de girasol ha sido representado como un pseudo-triglicérido con el mismo peso molecular y grado de insaturación en las cadenas ácidas que el aceite real [139], tal como se describe en el Apéndice A. La Tabla 6 muestra la composición grupal obtenida para dicho pseudo-triglicérido, así como los valores estimados para su temperatura crítica, presión crítica y diámetro de esfera dura crítico (d_c). En la Tabla 6 también se incluyen los parámetros críticos utilizados para el etanol y el CO₂.

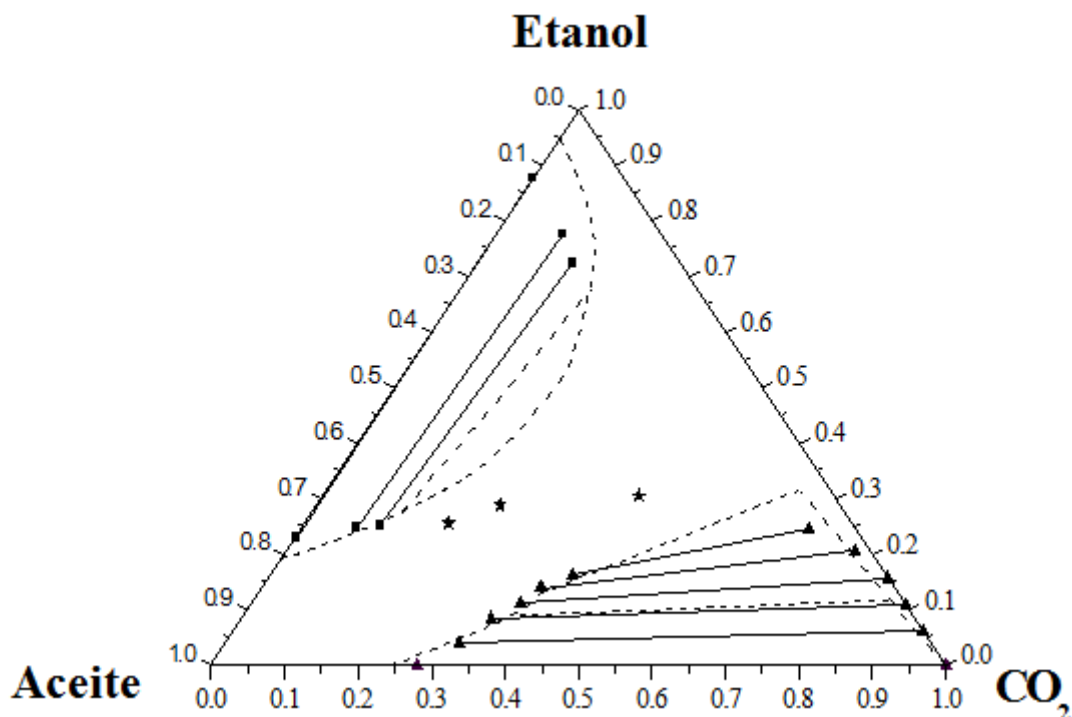


Figura 6. Diagrama de fases de la mezcla pseudo-ternaria Aceite de Girasol + etanol + CO_2 a 333 K y 20 MPa. (—■—) Líneas de unión experimental L+L; (—▲—) líneas de unión experimental L+FSC; (★) fase homogénea experimental; (- - -) modelo GC-EoS.

Los parámetros de interacción TG- CH_2OH ajustados en este trabajo se muestran en la Tabla 7; los demás parámetros fueron obtenidos de la literatura [140, 141, 142] y se muestran en el Apéndice B (Tabla B-5). Como puede observarse en la Tabla 7, ha sido necesario incluir parámetros de no-aleatoriedad asimétricos (α_{ij} y α_{ji}) para representar el equilibrio L+FSC. Asimismo, no fue posible representar ambos tipos de equilibrios (L+FSC y L+L) con un único conjunto de parámetros para la interacción TG- CH_2OH .

Las Figuras 5 y 6 muestran la comparación entre los datos experimentales obtenidos y la representación del equilibrio entre fases obtenida con el modelo GC-EoS. Como puede observarse en las correspondientes figuras, se ha logrado una representación satisfactoria del diagrama de fases del sistema pseudo-ternario CO_2 + Etanol + Aceite vegetal, tanto en lo que se refiere a las

envolventes de fase L+FSC y L+L, como a la pendiente de las líneas de unión en cada tipo de equilibrio.

Tabla 6. *Parámetros críticos para los componentes puros utilizados en la representación del equilibrio entre fases del sistema Aceite de Girasol + Etanol + CO₂.*

	T_c (K)	P_c (MPa)	d_c (cm/mol)
CO ₂	304.2	7.28	3.125
etanol	516.2	6.38	3.942
aceite de girasol ^a	1004.0	0.45	10.896

^a Peso molecular = 760. Composición grupal del aceite: 3 CH₃, 35 CH₂, 2 CH=CH y 1 TG. T_c estimada utilizando el modelo de contribuciones grupales propuesto por Fedors [140] y d_c recalculado según Espinosa et al. [36].

Tabla 7. *Parámetros de interacción binaria TG-alcohol utilizados en la correlación del equilibrio entre fases del sistema Aceite de Girasol + Etanol + CO₂.*

i	j	parámetros de interacción atractiva		parámetros de no aleatoriedad	
		k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
TG	CH ₂ OH ^a	1.912	0.151	15.00	10.90
	CH ₂ OH ^b	1.452	0.0	-12.10	-1.39

^a Utilizando los datos experimentales del equilibrio L+L de las Tablas 4 y 5.

^b Utilizando los datos experimentales del equilibrio L+FSC de las Tablas 4 y 5.

El mayor problema observado en la representación de la composición de las fases en equilibrio, es la considerable subestimación de la solubilidad del aceite en la fase etanólica, para el sistema binario Etanol + Aceite. Asimismo, debe hacerse notar que los datos de equilibrio entre fases de un sistema ternario (Aceite de Girasol + Etanol +CO₂) han sido utilizados para ajustar parámetros binarios (interacción TG-CH₂OH). Por lo tanto, estos parámetros deben considerarse sólo como aproximados, aunque el trabajo de modelización desarrollado permite estimar la capacidad del modelo GC-EoS para representar el equilibrio entre fases a altas presiones de mezclas de triglicéridos, alcoholes y CO₂.

3. Sistema pseudo-cuaternario Monoglicéridos + Diglicéridos + Triglicéridos + CO₂

3.1 Motivación

Los compuestos lipídicos son objeto de intensa investigación debido al amplio rango de aplicaciones en la industria de alimentos. Los monoglicéridos y diglicéridos son materias primas atractivas para numerosas aplicaciones [153, 154]. Estos pueden ser empleados para la síntesis de triglicéridos, fosfolípidos, glucolípidos, lipoproteínas, etc. Los monoglicéridos son los lípidos tensoactivos usados más comúnmente y pueden ser empleados para emulsificación, aereación, como agentes antiespumantes, estabilizadores oleosos, etc [155]. Adicionalmente los diglicéridos han sido desarrollados estos últimos años como sustitutos para grasas y/o aceites [156].

Los monoglicéridos y diglicéridos son comúnmente producidos por esterificación del glicerol con ácidos grasos, tranesterificación de triglicéridos o por alcoholisis de aceites catalizada por lipasas. El objetivo es la fabricación de un producto final con una composición de glicéridos definida, usualmente con un contenido máximo de monoglicéridos y diglicéridos y cantidades mínimas de triglicéridos. Sin embargo, se produce a menudo una mezcla de mono-, di- y triglicéridos, y es necesario la purificación del producto de reacción. Por ejemplo, cuando el objetivo es la producción de un alimento emulsificante, los diglicéridos y triglicéridos son esencialmente inertes, simplemente diluyen la composición de monoglicéridos, y tienen que ser eliminados para producir un emulgente de alto valor.

Los altos emulgentes que contienen monoglicéridos son comúnmente fabricados por destilación molecular. Sin embargo, las altas temperaturas (usualmente más de 200°C) asociadas con la destilación molecular son

problemáticas, llevando a la posible alteración de algunos componentes y la formación de productos indeseables. El fraccionamiento con fluidos supercríticos [157] es una nueva tecnología potencialmente aplicable para la fabricación de emulgentes con altos contenidos de monoglicéridos.

Las bases termodinámicas del fraccionamiento de mezclas de glicéridos usando CO_2SC es la distribución de los distintos componentes entre las fases líquidas y supercríticas, la que depende de las diferentes interacciones CO_2 -glicérido y glicérido-glicérido, y también de las presiones de vapor de los glicéridos. Así, las diferencias en el peso molecular, la polaridad y estructura química de las distintas especies afectan directamente los procesos de separación con CO_2SC . Por ejemplo, la solubilidad del monolaurín en CO_2SC es unas 20 veces menor que la solubilidad de di- y trilaurín [158]. Aunque el trilaurín tiene un peso molecular 2,3 veces mayor y una presión de vapor 150 veces menor que el monolaurín, la alta polaridad del monolaurín tiende a limitar su solubilidad en CO_2SC [159]. Cuando aumenta la longitud de la cadena ácida, se obtiene una mayor solubilidad del monoglicérido respecto de la del correspondiente triglicérido, tal como se reporta para el caso monooleín/trioleín [52]. Es decir, al aumentar el tamaño de la cadena ácida, la diferencia de peso molecular y presión de vapor entre el mono-, di- y triglicérido se hace más significativa, disminuyendo el efecto de diferencia de polaridad entre las especies lipídicas respectivas.

El equilibrio líquido-vapor de mezclas de CO_2 + triglicérido ha sido ampliamente investigado [160]. Aunque la solubilidad de mono-, di- y triglicéridos en CO_2SC ha sido estudiada por varios autores [161], el comportamiento líquido-vapor de CO_2 + monoglicérido y CO_2 + diglicérido ha sido escasamente reportado. En este trabajo se ha medido el equilibrio líquido-vapor de una mezcla comercial de glicéridos especificada como una mezcla con una alta concentración de monooleín (>50% p/p), con 20-40% de diglicéridos y 20-40% de triglicéridos (análisis por TLC según fabricante) en una celda de

equilibrio de volumen variable a 313 y 323 K y presiones en el rango de 10-35 MPa. Adicionalmente, las constantes de equilibrio obtenidas de los datos experimentales medidos fueron calculadas usando el modelo termodinámico GC-EoS [162] en forma completamente predictiva.

3.2 Resultados experimentales

La composición de la mezcla de glicéridos (MG) estudiada en este trabajo se muestra en la Tabla 8. Según nuestros análisis, el contenido de monoglicéridos (monooleín) de la mezcla es de 51.9 %p/p. La *Figura 7* muestra el cromatograma obtenido por HPLC-ELSD.

Tabla 8. Composición de la mezcla de glicéridos (MG).

	%p/p
monoglicéridos (monooleín)	51.9
diglicéridos	34.0
triglicéridos	14.1

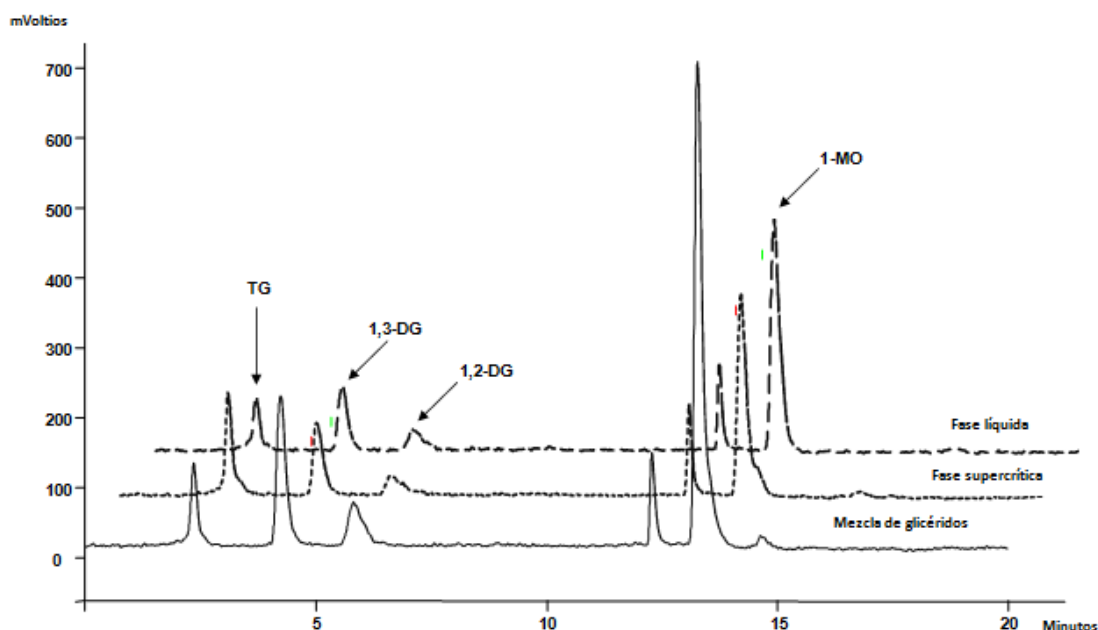


Figura 7. Cromatograma obtenido por HPLC-ELSD de la mezcla de glicéridos (MG) y de las fases líquida y supercrítica en equilibrio obtenidas a 323 K y 30 MPa. TG: triglicéridos; 1,3-DG: 1,3-diglicéridos; 1,2-DG: 1,2-diglicéridos; MO: monooleín.

La solubilidad de la MG en CO₂-SC a 313 y 323 K está representada en la Figura 8 en función de la presión. Según lo esperado, la solubilidad aumenta notablemente con la presión. Teniendo en cuenta que MG contiene aproximadamente 52% de monooleín, las solubilidades medidas en este trabajo están razonablemente de acuerdo con los datos reportados por Nilsson et al. [52] para el monooleín pura. Además, considerando los datos a 323 K, la solubilidad de la MG es significativamente mayor que la de el monooleín. Típicamente, las fracciones de glicéridos recogidas en la fase supercrítica fueron de 1.2-10 mg. Pero, a 10 MPa y 323 K las fracciones recogidas fueron menores a 0.7 mg (para la misma cantidad de CO₂). Esto significa que las fracciones en peso esperadas a estas condiciones son menores a 0.1 %. La baja solubilidad esperada a 323 K y 10 MPa suponen que las isothermas representadas en la Figura 8 exhiben un punto de cruce entre 10 y 20 MPa.

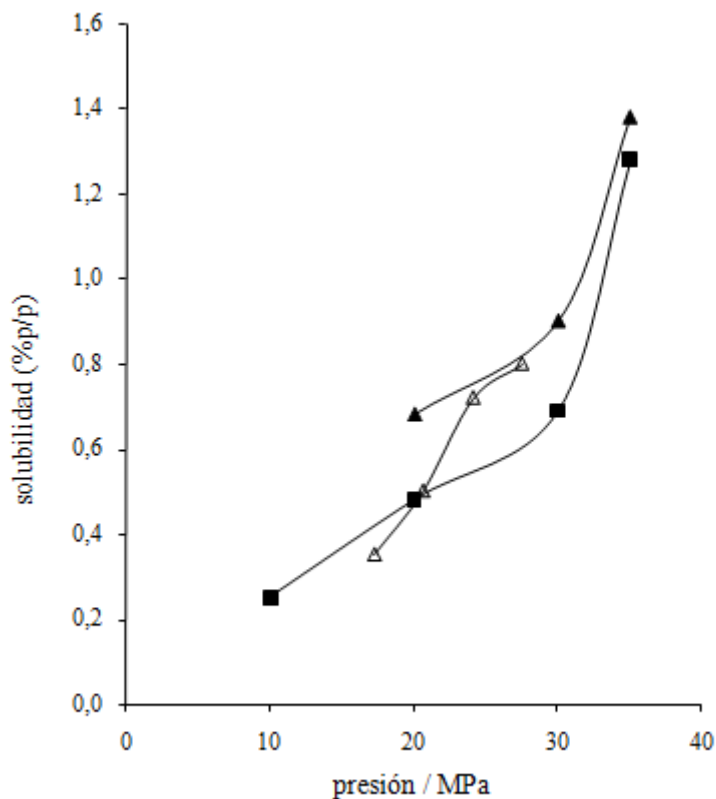


Figura 8. Solubilidad de la mezcla de glicéridos (51,9 %p/p monooleína) a (■) 313 K y (▲) 323 K. Comparación con los datos reportados por Nilsson et al [52] para la monooleína pura a (△) 323 K.

La Tabla 9 presenta el perfil de los ésteres de ácidos grasos de la MG; el 84 % p/p de los ésteres detectados son de cadena C18, así alrededor del 16 % de los ácidos grasos más cortos que el ácido oleico están esterificando moléculas de diglicéridos o triglicéridos.

Tabla 9. Perfil de ésteres de los ácidos grasos de la mezcla de glicéridos (MG).

	% p/p
C8:0 - C14:0	3.9
C16:0	4.1
C16:1	6.8
C17:0 e isómeros	1.2
C18:0	1.3
C18:1 e isómeros	79.0
C18:2	3.5
C18:3	0.2

De acuerdo a los datos de la literatura, la solubilidad del monooleín es hasta tres veces mayor que la solubilidad del trioleín [52], pero la solubilidad del trilaurín (cadenas de ácidos grasos C12:0) podría ser hasta 20 veces mayor que la solubilidad del monolaurín [158]. Por lo tanto, los diglicéridos y triglicéridos presentes en MG podrán concentrarse en la fase líquida o en la fase supercrítica dependiendo de la longitud de la cadena de sus ácidos grasos.

La Tabla 10 reporta la composición (libre de CO₂) de las fases líquida y supercrítica resultantes del análisis por HPLC-ELSD. Los cromatogramas típicos obtenidos para ambas fases en equilibrio se muestran en la Figura 7, junto con el cromatograma de MG. También se muestran en la Tabla 10 los correspondientes coeficientes de partición ($k_i = y_i / x_i$) y factores de separación ($\alpha_{ij} = k_i / k_j$).

Tabla 10. Composiciones en equilibrio (% p/p libre de CO₂) entre las fases líquida y supercrítica del sistema MG + CO₂. MO: monooleín; DG: diglicéridos; TG: triglicéridos.

T / K	P / MPa	Fase supercrítica (y_i)			Fase líquida (x_i)			Coeficientes de partición ($k_i = y_i / x_i$)			Factores de separación	
		MO	DG	TG	MO	DG	TG	MO	DG	TG	k_{TG}/k_{MO}	k_{DG}/k_{MO}
313	10	51.4	27.2	21.4	51.2	36.3	13.0	1.00	0.75	1.65	1.64	0.75
	20	49.1	29.9	20.8	53.8	34.9	11.3	0.91	0.86	1.84	2.02	0.94
	30	45.3	33.6	20.9	53.5	34.2	12.6	0.85	0.98	1.66	1.96	1.16
	35	43.7	33.4	22.9	53.3	35.3	11.0	0.82	0.95	2.08	2.54	1.15
323	10				53.0	34.8	11.9					
	20	49.5	31.2	19.3	56.7	31.9	11.2	0.87	0.98	1.72	1.97	1.12
	30	46.8	35.0	18.2	51.8	34.5	13.9	0.90	1.01	1.31	1.45	1.12
	35	45.1	38.1	16.8	54.9	33.0	11.8	0.82	1.15	1.42	1.73	1.41

Como puede observarse en la Tabla 10 los triglicéridos presentes en MG están concentrados en la fase supercrítica, lo que permite suponer que están principalmente esterificados con los ácidos grasos de cadena corta detectados en

el análisis de MG. Los coeficientes de partición k_{TG}/k_{MO} son del orden de 1.4 - 2.5 en todas las condiciones de presión y temperatura exploradas. Así, la eliminación de triglicéridos de MG se podría llevar a cabo satisfactoriamente por extracción con CO_2SC . Sin embargo, los coeficientes de partición obtenidos para el caso de monooleín y diglicéridos resultaron cercanos a la unidad ($k_{DG}/k_{MO} \approx 1$) significando una difícil remoción de los diglicéridos.

3.3 Modelización de los datos

El modelo GC-EoS se ajustó para predecir el equilibrio entre fases en mezclas de glicéridos (mono-, di- y triglicéridos) y CO_2 . Los parámetros de interacción binaria que no están disponibles en la literatura (interacciones alcohol-ester y alcohol-triglicérido), se ajustaron en este trabajo y se muestran en el Apéndice B; las Tablas B-4 (parámetros energéticos de grupo puro) y B-5 (interacción energética entre grupos) resumen todos los parámetros utilizados para llevar a cabo la modelización del sistema pseudo-cuaternario.

En la regresión de los parámetros reportados en las Tablas B-4 y B-5 no se utilizaron los datos experimentales de equilibrio entre fases de la Tabla 6.10. Por lo tanto, la aplicación del modelo GC-EoS para representar el equilibrio entre fases de la mezcla MG es completamente predictiva.

Con el objetivo de probar la capacidad del modelo, se hicieron varios cálculos de solubilidad y se compararon con datos experimentales de la literatura [158, 52]. La Figura 9 muestra la calidad de las predicciones obtenidas en el caso de solubilidades de mono-, di y trioleín en CO_2SC y la Figura 10 compara la solubilidad experimental y calculada de diferentes triglicéridos (trilaurín, trimiristín y trioleín) a 323 K y en el rango de presiones de 15-35 MPa.

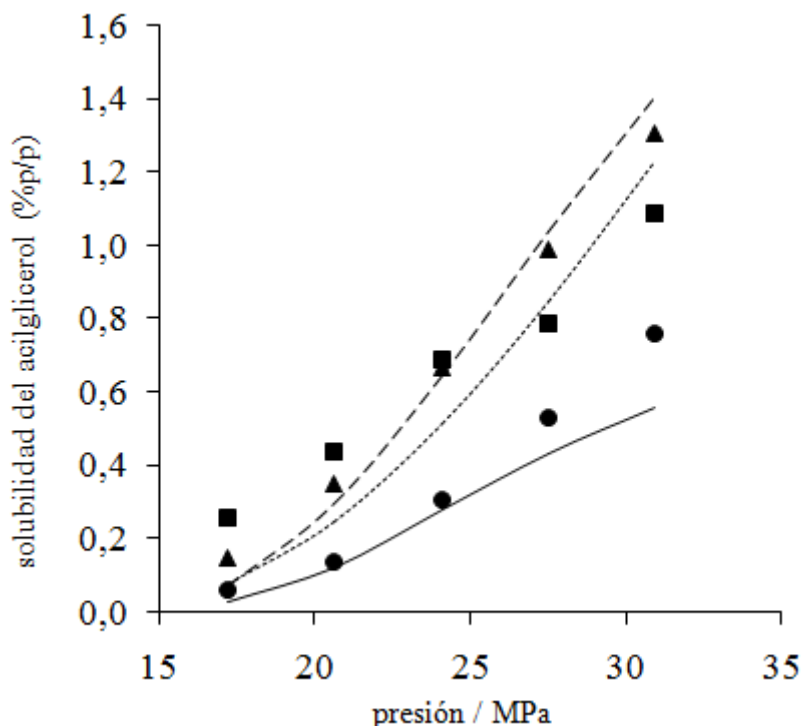


Figura 9. Solubilidad de mono-, di- y triglicéridos en CO_2SC a 323 K. Datos experimentales [52]: (■) Monooleín; (▲) Dioleín; (●) Trioleín. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Monooleín; (---) Dioleín; (—) Trioleín.

Los resultados de las Figuras 9 y 10 muestran que el modelo es capaz de predecir razonablemente bien la solubilidad de mono-, di- y triglicéridos en CO_2SC . Así, los coeficientes de partición obtenidos de los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de MG (Tabla 10) fueron calculados utilizando el modelo GC-EoS y se muestran en la Figura 11 a 313 y 323 K.

En la modelización, la composición química de MG fue 51.9% de monooleín, y se consideraron diferentes diglicéridos (34.0%) y diferentes triglicéridos (14.1%), teniendo en cuenta el perfil de los ésteres de ácidos grasos observado (Tabla 9).

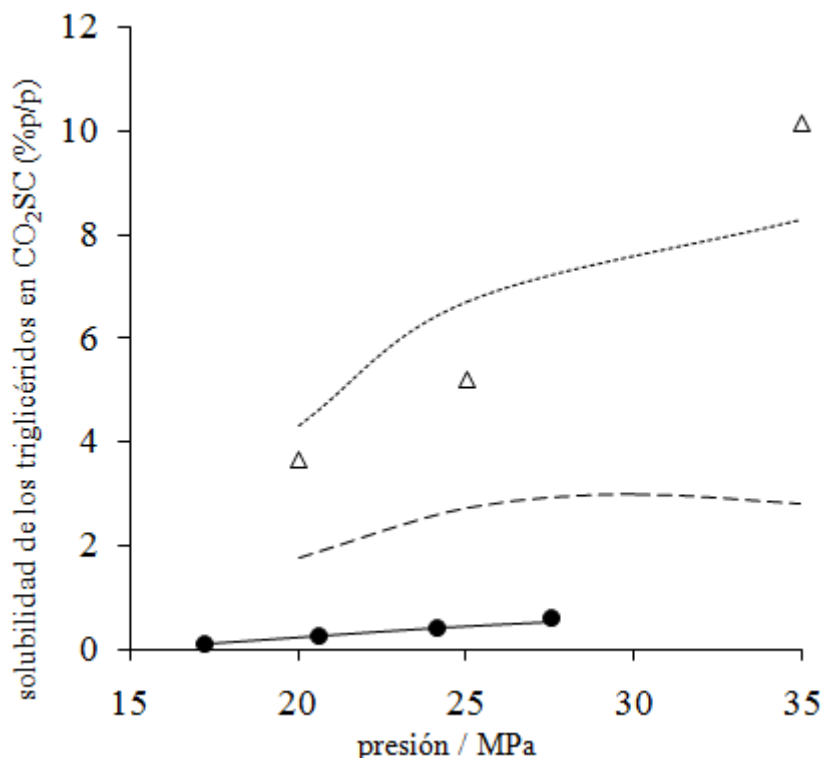


Figura 10. Solubilidad de triglicéridos en CO_2SC a 323 K. Datos experimentales: (Δ) Trilaurín [158]; (\bullet) Trioleín [52]. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Trilaurín; (---) Trimiristín; (—) Trioleín.

Los cálculos de la GC-EoS resultaron similares a los datos experimentales sólo cuando fueron considerados triglicéridos con ácidos grasos de cadena corta (por ejemplo, trilaurín, trimiristín, laurín-dimiristín, dilaurín-palmitín; fueron utilizadas varias combinaciones). La mejor correlación de los coeficientes de partición fue obtenida cuando se consideró que MG está compuesta por 51.9 %p/p de monooleín, 34.0 % de dioleín y 14.1 % de trilaurín (ver Figura 11) con desviaciones $(StD\% = (100/N) \cdot \sqrt{\sum [(k_i^{\text{exp}} - k_i^{\text{cal}})/k_i^{\text{exp}}]^2})$ de 7.1%, 7.5% y 8.0% respectivamente.

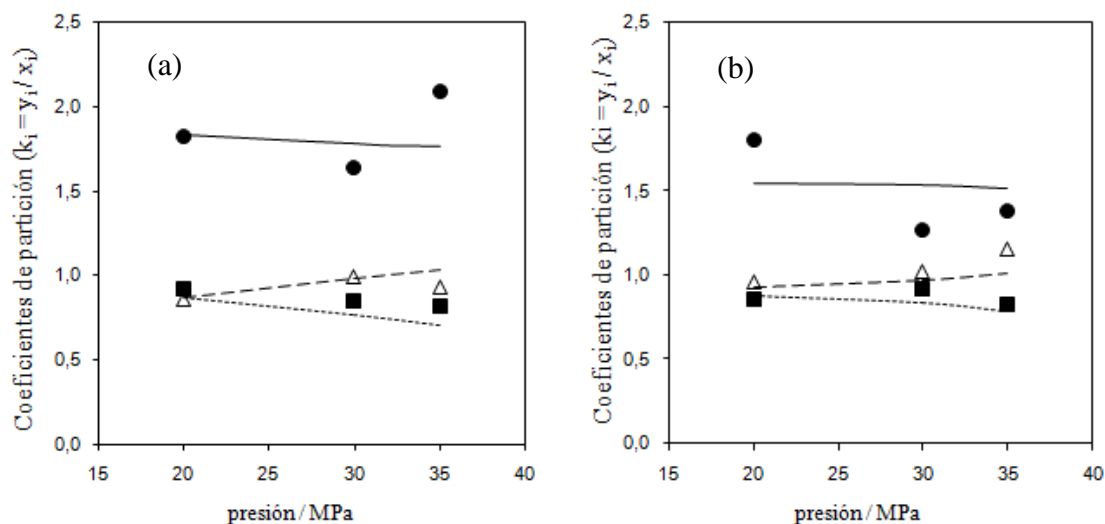


Figura 11. Coeficientes de partición de los glicéridos ($k_i = y_i / x_i$), (a) 313 K y (b) 323K.

Datos experimentales (este trabajo): (■) Monooleín; (▲) Diglicéridos; (●)

Triglicéridos. Predicciones del modelo GC-EoS: (-----) Monooleín; (---) Dioleín;

(—) Trilaurín.

De acuerdo con la Tabla 9 no es posible que el 14.1% de ácidos grasos de cadena C12 estén presentes en MG. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, en el proceso de modelización, el trilaurín es el triglicérido con el que mejor se representan los coeficientes de partición obtenidos experimentalmente. Esta incongruencia puede atribuirse a la tendencia del modelo GC-EoS a subestimar la solubilidad de los triglicéridos, particularmente cuando aumenta la presión. Además, se tiene que considerar que los parámetros utilizados para modelar el equilibrio entre fases de la mezcla MG fueron obtenidos de datos experimentales de solubilidades de mono-, di- y trilaurín en CO_2SC y mono-, di- y trioleín en CO_2SC .

4. Sistema Bebida Alcohólica + CO₂ (sistema modelo: Etanol + Agua + CO₂)

4.1 Motivación

En los últimos años, las bebidas con bajo contenido de etanol o libres de etanol han sido introducidas con éxito en el mercado. El incremento de la conciencia pública acerca del abuso de alcohol ha llevado a la gente al consumo de bebidas no alcohólicas. Estas bebidas han ganado grandes porcentajes de venta en la industria de bebidas.

Para reducir el contenido de etanol en las bebidas alcohólicas se pueden emplear diferentes procesos. En general, se obtiene mejor sabor cuando el etanol es eliminado de la bebida después de la fermentación, que cuando se emplean métodos para restringir el proceso de fermentación [9]. La destilación al vacío, las técnicas de separación por membranas y la extracción con CO₂ supercrítico (EFS-CO₂) son algunas de las técnicas que pueden ser utilizadas en los procesos de desalcoholización. Todas estas técnicas tienen la desventaja de la eliminación de componentes del aroma de la bebida junto con el etanol, sin embargo, la EFS-CO₂ es particularmente atractiva porque con ésta el agua, las sales, las proteínas y los carbohidratos no son sustancialmente removidos o desnaturalizados [9].

La desalcoholización de bebidas implica un problema de separación de etanol de soluciones acuosas. Este problema fue estudiado por diferentes grupos de investigación [163-167]. Asimismo, datos de equilibrio entre fases de la mezcla ternaria Etanol + Agua + CO₂ han sido ampliamente reportados en diferentes condiciones de temperatura y presión [120, 121, 168-170].

La EFS-CO₂ de bebidas alcohólicas en columna rellena en contracorriente ha sido estudiada por varios autores. Medina y Martínez [9] reportan la desalcoholización de sidra; Gamseet et al. [10] presentan un proceso de EFS-CO₂ para la reutilización de vino de baja calidad; y Señoráns et al. [104] propone la EFS-CO₂ con fraccionamiento en línea del extracto para concentrar los compuestos aromáticos del brandy. Adicionalmente, algunas patentes están accesibles para la producción de vino libre de alcohol [171, 172] usando CO₂SC.

Además de las limitaciones concernientes a la transferencia de masa, hay que tener en cuenta que la máxima separación teórica que puede producirse en una extracción en columna en contracorriente está gobernada por el equilibrio termodinámico entre las fases en contacto. Así, en este trabajo se estudió el equilibrio entre fases en la remoción de etanol de bebidas alcohólicas utilizando CO₂ en una celda de equilibrio de volumen variable. Se emplearon bebidas alcohólicas comerciales de diferentes contenidos de alcohol, junto con mezclas preparadas con etanol-agua de composición específica. Además, se aplicó el modelo GC-EoS para simular la desalcoholización con EFS-CO₂ en columna rellena en contracorriente de bebidas alcohólicas tales como sidra [9], vino [10] y brandy [104]. Finalmente, el modelo fue empleado como herramienta predictiva para encontrar las condiciones de extracción que permitan la desalcoholización de un 10% vol. a valores menores que 1% vol., y los resultados obtenidos fueron confirmados llevando a cabo experimentalmente la EFS-CO₂ de vinos (blanco y tinto) en una columna rellena de 3 m de altura.

4.2 Resultados experimentales

Las mediciones de equilibrio fueron llevadas a cabo con el objetivo de comparar la utilización de CO₂ subcrítico o supercrítico, puesto que algunos autores [10] plantean el proceso de desalcoholización a temperaturas inferiores a la temperatura crítica del CO₂. Así, se establecieron condiciones de temperatura y

presión tales que el CO₂ subcrítico y supercrítico exhiben la misma densidad (780 kg/m³).

La Tabla 11 compara el contenido de etanol en la mezcla inicial con el determinado en la fase líquida en equilibrio. Como se puede deducir de la tabla, para cada mezcla particular de Etanol + Agua, el grado de desalcoholización conseguido es muy similar tanto para CO₂ subcrítico como supercrítico. Eso es, la desalcoholización depende fuertemente de la densidad del CO₂.

Tabla 11. Eliminación de etanol de mezclas Etanol + Agua usando CO₂ subcrítico ($T = 298.15\text{ K}$, $P = 90\text{ bar}$) o CO₂ supercrítico ($T = 308.15\text{ K}$, $P = 125\text{ bar}$) con la misma densidad (780 kg/m³).

	Contenido de etanol (% p/p)	
	Mezcla de etanol + agua cargada a la celda de equilibrio	Fase líquida desalcoholizada en equilibrio (libre de CO ₂)
CO ₂ subcrítico	40.0	34.9
	25.0	17.9
CO ₂ supercrítico	40.0	35.0
	25.0	18.3

La Figura 12 muestra mediciones experimentales [168, 170] de equilibrio entre fases del sistema ternario Etanol + Agua + CO₂, representando los datos según la densidad del CO₂, es decir, a diferentes condiciones (T , P) pero manteniendo la misma densidad del CO₂. Tal como puede verse en la Figura 12, la envolvente de fases depende directamente de la densidad del CO₂. Este resultado sostiene frases reportadas en la literatura tales como “el poder solvente del CO₂ depende de su densidad” o “la selectividad puede ser variada de acuerdo con la densidad del CO₂”. Los resultados presentados en la Tabla 11 y mostrados en la Figura 12 demuestran estas ideas para la EFS-CO₂ de etanol de soluciones acuosas, sobre la base del comportamiento del equilibrio entre fases del sistema ternario Etanol + Agua + CO₂.

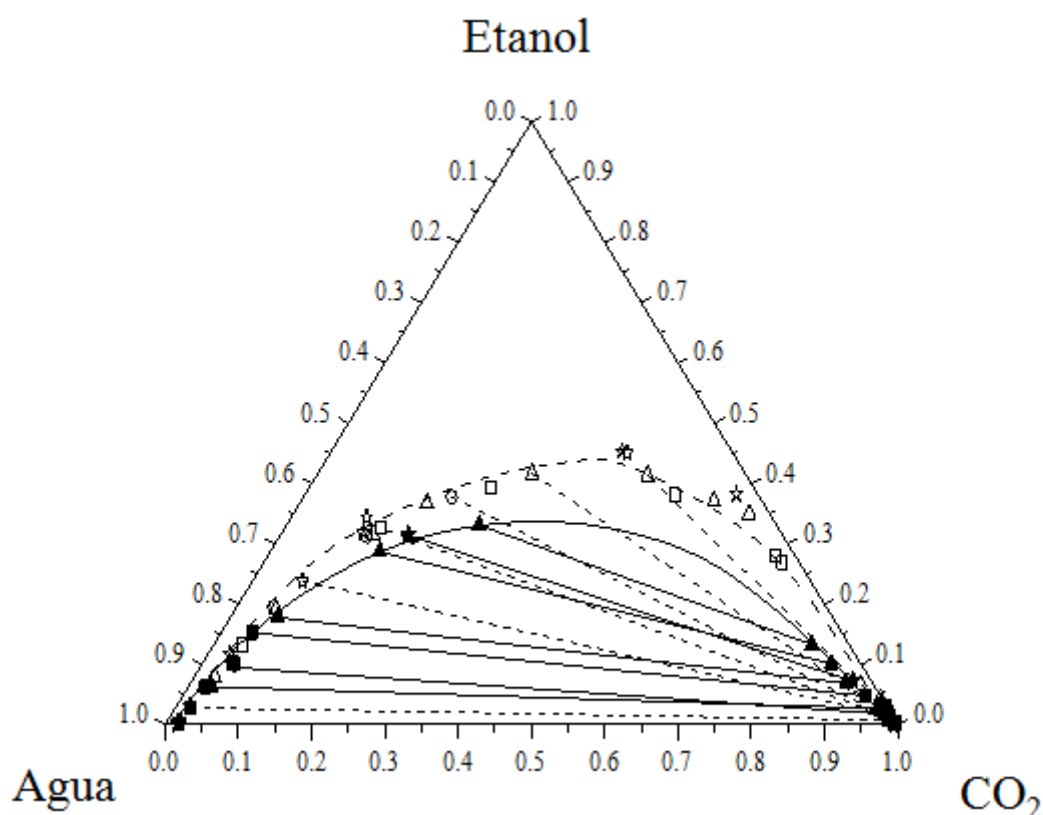


Figura 12. Diagrama ternario de equilibrio entre fases (fracciones molares) del sistema Etanol + Agua + CO_2 . Símbolos llenos: densidad del CO_2 de 693 a 723 kg/m^3 ; símbolos vacíos: densidad del CO_2 de 261 a 295 kg/m^3 . Referencias para los distintos símbolos: (■) 313.2 K, 122 bar [120]; (▲) 333.2 K, 185 bar [120]; (●) 313.2 K, 101 bar [120]; (◆) 308.2 K, 98.5 bar [168]; (★) 323.2 K, 147.1 bar [168]; (☆) 333.2 K, 100 bar [121]; (○) 313.2 K, 79 bar [120]; (□) 323.2 K, 90.5 bar [120]; (△) 333.2 K, 101 bar [120]; (◇) 308.2 K, 74.1 bar [168].

Sin embargo, y puesto que los diagramas de equilibrio entre fases triangulares son experimentalmente obtenidos a temperatura y presión constante, los resultados de la Figura 12 corresponden a una densidad similar (pero no exactamente igual) del CO_2 .

Así, se llevó a cabo la medición del equilibrio entre fases de diferentes mezclas Bebida alcohólica + CO_2 , pero fijando condiciones (T , P) tales que se

mantuviera exactamente la misma densidad del CO₂. Dos diferentes densidades de CO₂ fueron estudiadas: 850 y 600 kg/m³.

Tabla 12. Equilibrio entre fases de diferentes bebidas alcohólicas y mezclas de Etanol + Agua con CO₂ supercrítico a diferentes condiciones (*T*, *P*) para igual densidad de CO₂.

Exp	Bebida alcohólica	T (K)	P (MPa)		Composición (fracciones en peso)			p/p% etanol (base libre de CO ₂)
					CO ₂	etanol	agua	
Densidad del CO ₂ = 850 kg/m ³								
1	vino	318	23.9	mezcla cargada	0.8000	0.0161	0.1839	8.1
				fase líquida	0.0333	0.0507	0.9160	5.2
2	whisky	308	18.1	mezcla cargada	0.8000	0.0719	0.1281	36.0
				fase líquida	0.0603	0.1980	0.7417	21.1
3	etanol+agua	328	29.8	mezcla cargada	0.8000	0.1112	0.0888	55.6
				fase líquida	0.1596	0.3826	0.4578	45.5
4	etanol+agua	313	21.0	mezcla cargada	0.8000	0.1200	0.0800	60.0
				fase líquida	0.2910	0.4173	0.2917	58.9
Densidad del CO ₂ = 600 kg/m ³								
5	vino	328	13.6	mezcla cargada	0.800	0.0161	0.1839	8.1
				fase líquida	0.0408	0.0619	0.8973	6.5
6	whisky	323	12.2	mezcla cargada	0.6169	0.1379	0.2452	36.0
				fase líquida	0.0758	0.2909	0.6333	31.5
7	etanol+agua	313	9.7	mezcla cargada	0.8000	0.1112	0.0888	55.6
				fase líquida	0.1157	0.4428	0.4415	50.1
8	etanol+agua	318	10.9	mezcla cargada	0.800	0.1200	0.0800	60.0
				fase líquida	0.2735	0.4757	0.2508	65.5

La Tabla 12 muestra las bebidas alcohólicas, junto con ciertas mezclas Etanol + Agua de composición establecida, las condiciones (*T*, *P*) seleccionadas para cada experimento y la composición de la mezcla inicial Bebida alcohólica + CO₂ y de la fase líquida desalcoholizada. También se muestran en la tabla los correspondientes contenidos de etanol en base libre de solvente. Como se deduce de la tabla, a mayor densidad del CO₂ se produce una mayor desalcoholización de las bebidas alcohólicas. La *Figura 13* muestra una representación gráfica de los datos experimentales reportados en la Tabla 12. Según lo esperado, la

densidad del CO_2 define las envolventes de fases, independientemente de la bebida alcohólica o de las condiciones (T , P) particulares empleadas.

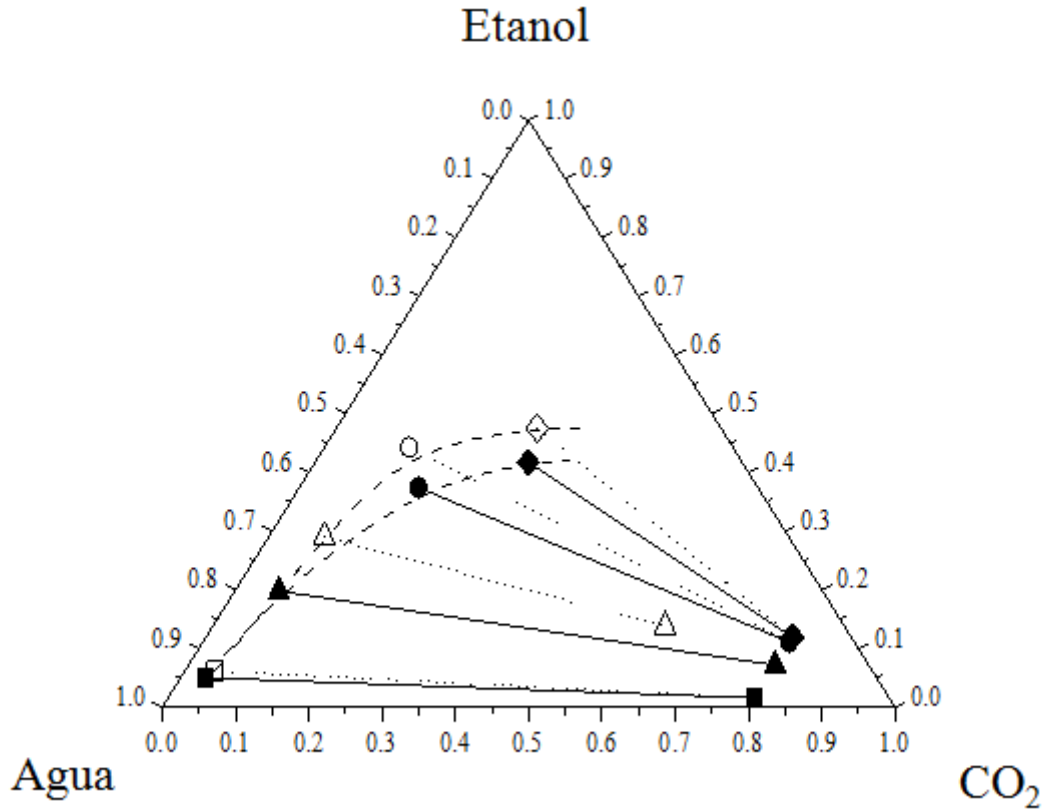


Figura 13. Diagrama ternario de equilibrio entre fases (fracciones en peso) para el sistema pseudoternario CO_2 + Bebida Alcohólica a densidad constante del CO_2 . Símbolos llenos: densidad del $\text{CO}_2 = 850 \text{ kg/m}^3$; Símbolos vacíos: densidad del $\text{CO}_2 = 600 \text{ kg/m}^3$. Referencia para cada símbolo (ver Tabla 12): (■) Exp. 1; (▲) Exp. 2; (●) Exp. 3; (◆) Exp. 4; (□) Exp. 5; (△) Exp. 6; (○) Exp. 7; (◇) Exp. 8.

4.3 Modelización termodinámica del equilibrio entre fases

La GC-EoS fue utilizada para representar el comportamiento líquido-vapor de las mezclas Bebida Alcohólica + CO_2 . Los parámetros de los componentes puros, junto con los de grupo puro y los de interacción binaria entre grupos

empleados se muestran en la Tabla 13. Los parámetros grupales fueron obtenidos de la tabla de parámetros original del modelo GC-EoS [29], excepto las interacciones binarias $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ y $\text{H}_2\text{O-CH}_2\text{OH}$. Estas fueron levemente modificadas respecto de los valores originales [29], con el objetivo de mejorar la predicción del equilibrio entre fases para las mezclas ternarias Etanol + Agua + CO_2 , pero manteniendo la calidad de la representación del equilibrio entre fases de los correspondientes sistemas binarios.

Todas las bebidas alcohólicas (sidra, vino, whiskey y brandy) fueron representadas como mezclas de Etanol + Agua, con el contenido de etanol determinado por el análisis cromatográfico (CG).

Una comparación entre la representación de los parámetros originales y los parámetros ajustados en este trabajo se muestra en las Figuras 14 y 15 a 333 K y 10 MPa. La Figura 14 muestra la envolvente de fases y las líneas de unión del diagrama triangular, según los datos de Budich et al. [121] y Lim et al. [120]. También se describe en la figura la predicción del modelo GC-EoS cuando se usa el grupo de parámetros originales [29] y el nuevo grupo de parámetros ajustados.

Tabla 13. Parámetros grupales utilizados en la modelización del equilibrio entre fases de bebidas alcohólicas y CO₂.

<i>Parámetros de los componentes puros</i>					
	T_c (K)	P_c (bar)	d_c (cm/mol)		
CO ₂	304.2	72.8	3.1249		
etanol	516.2	63.8	3.9473		
agua	647.4	220.64	2.7744		

<i>Parámetros de grupo puro</i>					
	T^*	q	g	g'	g''
CH ₃	600.	0.848	316910.	-0.9274	0.0
H ₂ O	647.3	0.866	1697000.	-0.6707	0.0
CH ₂ OH	512.6	1.124	1207500.	0.6441	0.0
CO ₂	304.2	1.261	531890.	-0.5780	0.0

<i>Parámetros de interacción grupal</i>					
i	j	k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH ₃	0.892	0.000	3.369	3.369
	H ₂ O	0.913 ^a	0.122	0.236	-0.393
	CH ₂ OH	1.020 ^b	-0.042 ^b	0.468	-0.390
H ₂ O	CH ₃	0.560	0.000	0.495	0.495
	CH ₂ OH	1.025 ^c	-0.191	-1.370	-0.400
CH ₂ OH	CH ₃	0.715	0.000	10.22	1.471

^a Parámetros ajustados en este trabajo; el valor original [29] es $k_{ij} = 0.923$
^b Parámetros ajustados en este trabajo; los valores originales [29] son $k_{ij} = 0.985$; $k'_{ij} = 0.000$.
^c Parámetros ajustados en este trabajo; el valor original [29] es $k_{ij} = 0.949$

Como se observa en la Figura 14, la representación de los nuevos parámetros parece mejorar sólo levemente los cálculos originales. Sin embargo, una considerable mejora puede observarse cuando los mismos datos se representan en forma de (contenido de etanol en la fase supercrítica) vs. (contenido de etanol en la fase líquida) en base libre de CO₂ (Figura 15).

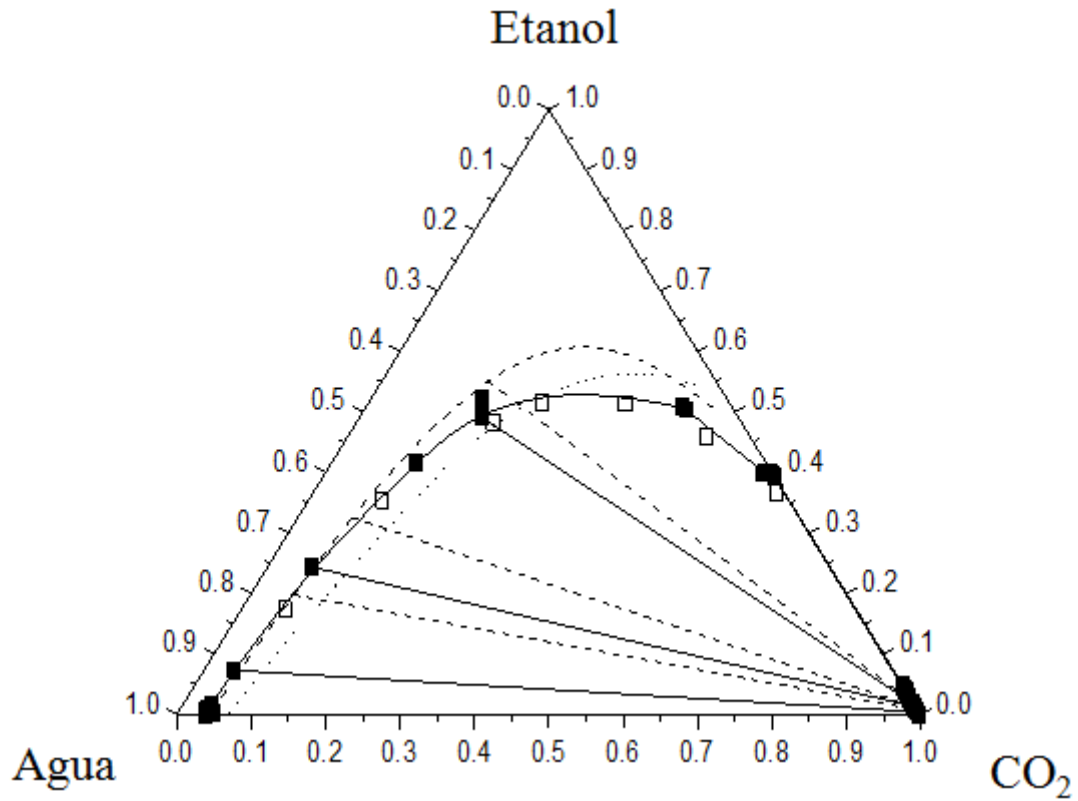


Figura 14. Diagrama triangular de la mezcla Etanol + Agua + CO₂ a 333 K y 10 MPa. (■) [18]; (□) [17]; (—) tendencia experimental; (·····) GC-EoS con los parámetros originales [30]; (- - - -) GC-EoS con los parámetros ajustados en este trabajo.

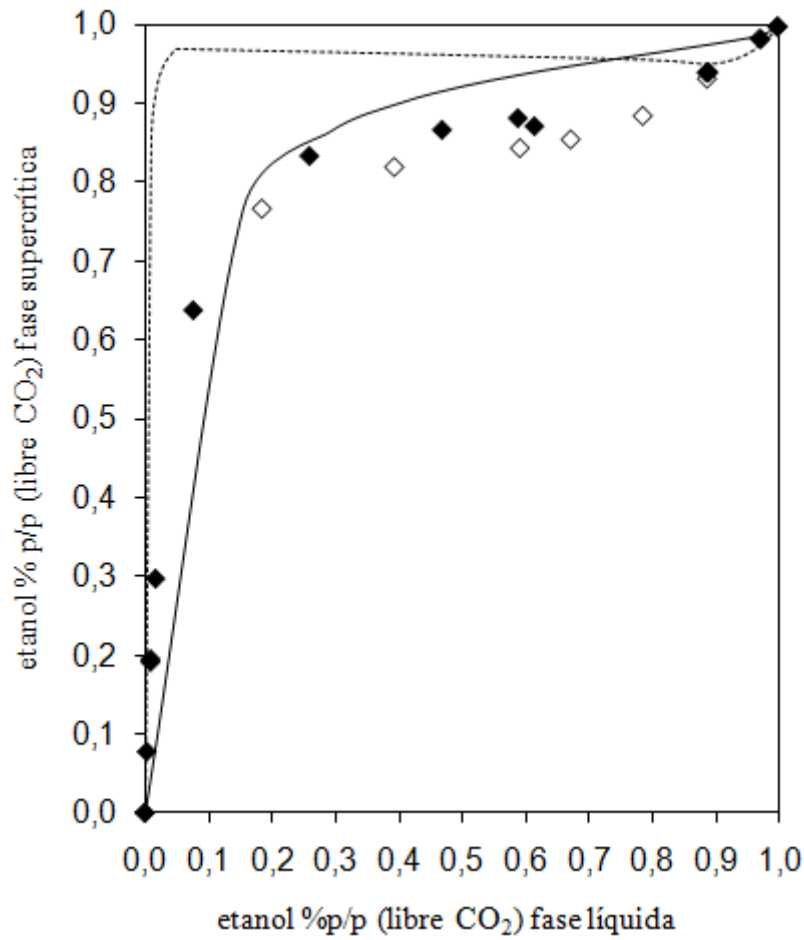


Figura 15. Equilibrio vapor-líquido del sistema ternario $\text{CO}_2 + \text{Etanol} + \text{Agua}$ a 333 K y 10 MPa: variación de la fracción en peso de etanol (base libre de CO_2) en la fase vapor (supercrítica) con la fracción en peso de etanol (base libre de CO_2) en la fase líquida (acuosa). (◆) [121]; (◇) [120]; (·····) GC-EoS con los parámetros originales [29]; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo.

Adicionalmente, las Figuras 16 y 17 muestran que los nuevos parámetros mantienen una representación satisfactoria de las mezclas binaria Etanol + CO_2 y Agua + CO_2 . En el caso de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{Etanol}$ (Figura 16) las desviaciones absolutas promedio ($DAP = (1/N_{\text{exp}}) \sum |z_i^{\text{exp}} - z_i^{\text{cal}}| / z_i^{\text{exp}}$) fueron 24.3% en el cálculo de las fracciones molares de CO_2 (x_{CO_2}) en la fase líquida, y 22.1% en el

cálculo de las fracciones molares de etanol en la fase vapor (y_{etanol}). Las DAP de la mezcla Agua + CO₂ (Figura 17) fueron 2.1% para x_{CO_2} y 7.3% para y_{H_2O} .

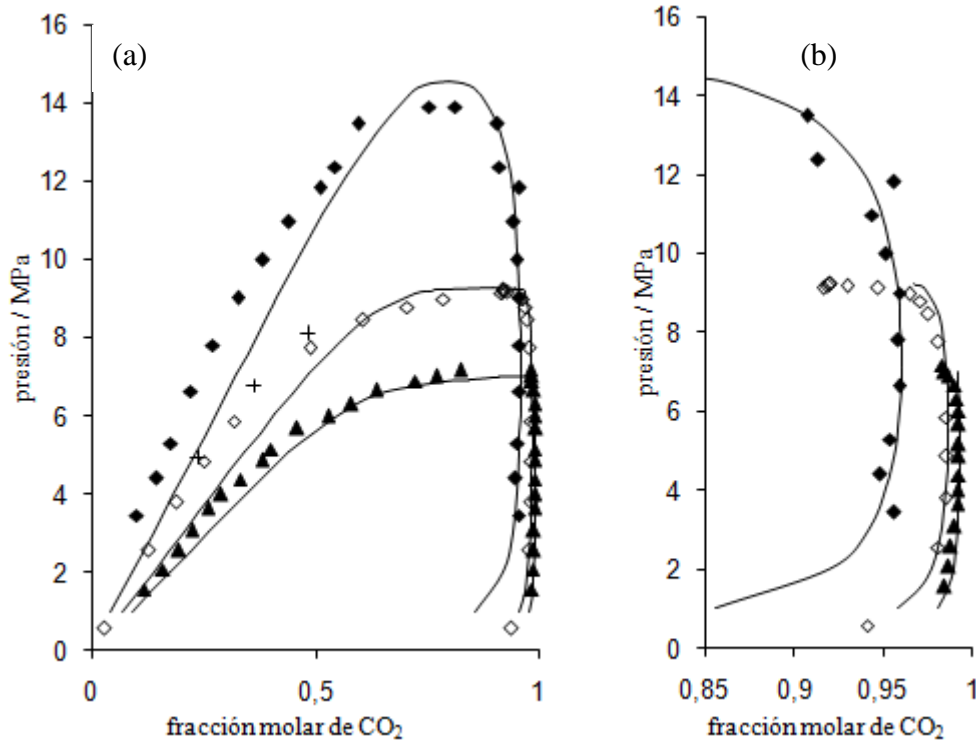


Figura 16. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla Etanol + CO₂: (a) composición de la fase líquida y vapor; (b) Composición de la fase vapor. (▲) 308 K [173]; (◇) 323 K [174]; (+) 323 K [175]; (◆) 353 K [176]; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo.

Finalmente, el modelo GC-EoS con los parámetros ajustados fue empleado para predecir la composición de las fases líquidas experimentales reportadas en la Tabla 12. Las desviaciones promedio ($DP = (1/N_{exp}) \sum |z_i^{exp} - z_i^{cal}| / z_i^{exp}$) obtenidas fueron 25.8 y 18.3% para las fracciones en peso de etanol y agua, las cuales son considerablemente aceptables considerando que los cálculos cubrieron un rango de temperatura de 308–328 K, presiones hasta 30MPa y contenidos de etanol de 8 a 60%.

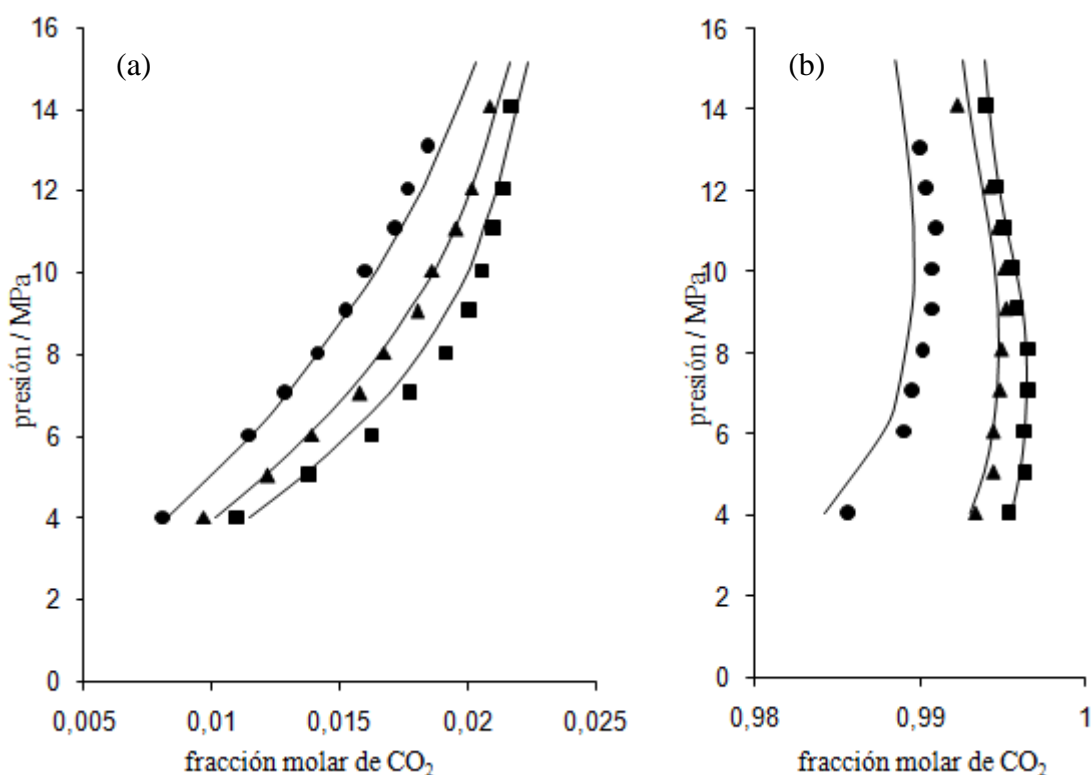


Figura 17. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria Agua + CO₂: (a) composición de la fase líquida; (b) composición de la fase vapor. Datos experimentales de Bamberger et al. [177]. (■) 323 K; (▲) 333 K; (◆) 353 K; (—) GC-EoS con los parámetros reajustados en este trabajo.

4.4 Aplicación: simulación de la desalcoholización con CO₂SC en contracorriente y ensayos experimentales

El proceso de desalcoholización con CO₂SC en contracorriente fue modelado aplicando un simulador secuencial que incluye modelos rigurosos para un extractor a alta presión [163] y para un flash multifase [178]. Se llevó a cabo la simulación de sidra [9], vino [10] y brandy [104] aplicando el modelo GC-EoS con los parámetros ajustados (Tabla 13). Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Budich et al. [121] reportó que en la desalcoholización de bebidas con un contenido de etanol menor que 10% vol, la altura equivalente a una etapa teórica es alrededor de 1 m de relleno. Así el número de etapas teóricas (NET) seleccionadas para llevar a cabo el proceso de simulación fue $NET = 2$, puesto que todas las columnas rellenas utilizadas fueron de alrededor de 2 m de altura (Tabla 14). Sin embargo, se debe tener en cuenta que la altura de una etapa teórica puede variar no sólo con el contenido de etanol inicial de la bebida sino también con el tipo de relleno utilizado [175].

La comparación entre el contenido de etanol experimental y el calculado con el simulador, en sidra, vino o brandy desalcoholizados, se muestra en la Tabla 14. Las bebidas alcohólicas cubren un rango de 6 a 35% p/p de etanol y las condiciones de extracción comprenden temperaturas moderadas (293, 298 and 313 K), presiones de 9 a 30 MPa y relación entre solvente y líquido alimentado (S/A) en el rango de 5 a 30.

Los resultados de la Tabla 14 muestran que el contenido de etanol calculado para las diferentes bebidas desalcoholizadas contrasta razonablemente bien con los valores experimentales, para todas las condiciones de extracción y todas las bebidas alcohólicas exploradas. Las desviaciones absolutas promedio (*DAP*) fueron de 24.2%, 9.7% y 18.5%, respectivamente, para la desalcoholización de sidra, vino y brandy.

Tabla 14. Simulación de la desalcoholización en contracorriente con CO_2SC de bebidas alcohólicas usando el modelo GC-EoS ($\text{NET} = 2$).

bebida (% p/p etanol)	Ref.	altura columna (m)	relleno	condiciones de extracción			contenido de etanol en bebida desalcoholizada (% p/p)	
				T (K)	P (MPa)	S/A (kg/kg)	experimental	calculado
Sidra (6%)	Medina et al., 1997 [9]	2	anillos Rasching	293	10	10	5.2*	4.1
				293	20	10	4.5*	3.7
				313	10	10	4.5*	3.6
				313	20	10	3.8*	2.4
Vino (12%)	Gamse et al., 1999 [10]	2	anillos Pall	298	9	5	8.9*	9.8
				298	16	5	8.5*	9.2
				298	9	30	3.2*	3.4
				298	16	30	2.9*	2.5
Brandy (35%)	Señoráns et al., 2003 [104]	1.8	bolas de acero inoxidable	313	10	10	19.3	20.0
				313	20	10	17.6	10.4
				313	30	10	8.5	7.6

*Dato obtenido en forma gráfica.

Fijando como objetivo la desalcoholización de vino con un contenido inicial de etanol de 10 % vol (8.1% p/p de etanol) hasta valores menores al 1% p/p, se llevaron a cabo simulaciones del modelo para estimar condiciones adecuadas para llevar a cabo el proceso. Los cálculos fueron hechos a 308 K, considerando $\text{NET} = 2$, relaciones S/A de 10, 20 y 30 kg/kg y presiones en el rango de 9 a 18 MPa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 18 y permiten concluir que son necesarias relaciones de S/A mayores que 30 para lograr la reducción del contenido de etanol deseada.

Para comprobar la validez de las conclusiones de la simulación se llevaron a cabo varios experimentos de EFS- CO_2 de vinos comerciales (blanco y rojo) en una columna en contracorriente, rellena con anillos Fenske y de 2.4 m de relleno efectivo.

En la Tabla 15 se muestran las condiciones de extracción de los experimentos llevado a cabo a escala semi-piloto, las cuales fueron seleccionadas en el rango de las condiciones de simulación. La temperatura de extracción fue fijada en 308 K para todos los experimentos mientras que la presión de extracción fue variada de 9.5 a 18 MPa. Así, las densidades del CO₂ cubrieron un rango de 692.3 Kg/m³ a 848.9 Kg/m³, garantizando una diferencia de densidad suficiente entre el CO₂ y el vino (> 100 kg/m³).

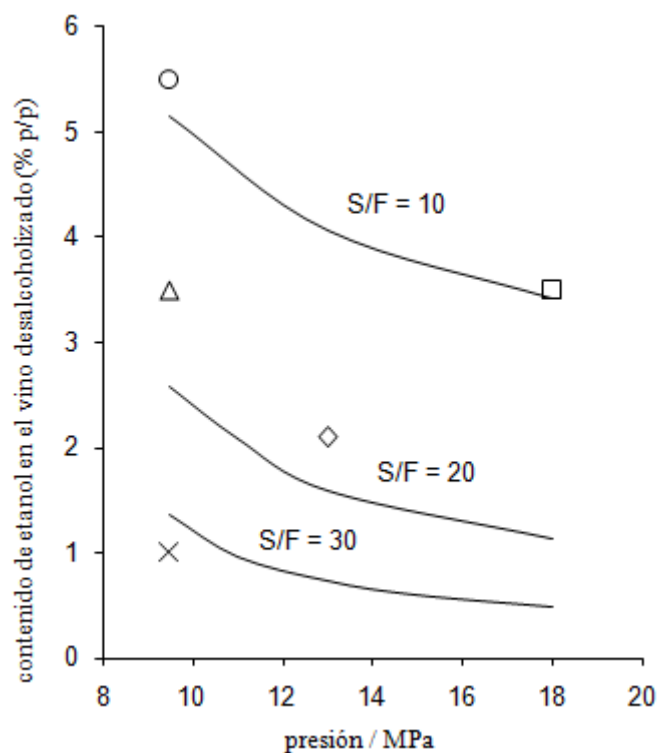


Figura 18. Comparación de la desalcoholización experimental con CO₂SC de vino (10 %vol etanol) a 308 K y la simulación del proceso utilizando el modelo GC-EoS. Líneas sólidas: predicciones del modelo en función de la presión y para diferentes relaciones S/A. Ensayos experimentales: (O) 9.5 MPa, S/A = 9.0; (Δ) 9.5 MPa, S/A = 11; (X) 9.5 MPa, S/A = 30; (◇) 13 MPa, S/A = 12; (□) 18 MPa, S/A = 9.0.

Tabla 15. Condiciones de extracción y contenido de etanol en el vino desalcoholizado por EFS-CO₂.

número de experimento	presión extracción (MPa)	temperatura extracción (K)	relación S/A	etanol en refinado (% p/p)		CO ₂ densidad* (kg/m ³)
				exp	cal	
vino blanco						
1	18	308	9	3.5	3.7	848.9
2	13	308	12	2.1	2.9	786.3
3	9.5	308	29	<1	1.2	692.3
4	9.5	308	9	5.5	5.8	692.3
vino rojo						
5	9.5	308	11	3.5	4.7	692.3
6	9.5	308	30	<1	1.3	692.3

* La densidad del CO₂ fue calculada de acuerdo al software All Props Property Package (Centro de Estudios de Termodinámica Aplicada, Universidad de Idaho, Moscow, ID 83844-1011 (208) 885-6107).

El proceso de simulación de la GC-EoS mostró un efecto importante de la relación S/A en la desalcoholización supercrítica. Así, fueron explorados valores entre 9 a 30 kg/kg. La presión en los separadores 1 y 2 se mantuvieron constantes en 6 y 2 MPa, respectivamente. La temperatura se mantuvo aproximada a 308 K (separador 1) y 288-293 K (separador 2). En ambos separadores fue recogido un extracto rico en etanol. Considerando la masa recolectada en ambos separadores y el vino desalcoholizado (refinado) recogido del fondo de la columna de extracción, el balance de masa cerró en todos los experimentos con una precisión superior al 85%.

El contenido de etanol de los vinos rojo y blanco, así como el de los refinados fue calculado a través de análisis cromatográfico (CG), usando una curva de calibración para porcentajes de etanol que van de 0 a 20% ($y = 91926x + 42124$, $R^2 = 0.9924$, siendo y el área del pico cromatográfico y x el % del contenido de etanol en volumen).

La Tabla 15 muestra que la principal variable en el proceso de desalcoholización del vino es la relación S/A. Relaciones S/A de aproximadamente 30, aseguran casi una completa desalcoholización de los vinos ensayados, bajo condiciones suaves de temperatura (308 K) y presión (9.5 MPa). Los resultados obtenidos cuando se combinaron más altas densidades de CO₂ con relaciones S/A bajas (experimento 1) no fueron mejores que aquellos obtenidos usando más bajas densidades de CO₂ pero con altas relaciones S/A (experimento 3). Ciertamente, para la misma relación S/A, la densidad del CO₂ define el grado de desalcoholización logrado (experimentos 1 y 4): a mayor densidad de CO₂ se obtiene menor contenido de etanol en el refinado.

La comparación entre el contenido de etanol obtenido en el desalcoholizado experimental y los valores calculados usando el modelo GC-EoS se muestran en la Tabla 15 y se representan en la Figura 18. Se observa un acuerdo razonable entre la predicción del modelo y los resultados experimentales, con desviaciones absolutas promedio (*DAP*) de 22.2%. Sin embargo, todos los cálculos del modelo resultaron con mayor contenido de etanol en el refinado, comparados con los resultados experimentales. Esta discrepancia puede ser atribuida a considerar $NET = 2$, al realizar los cálculos, que representan una capacidad menor de extracción si la altura equivalente a una etapa teórica es de alrededor de 1 m y la columna rellena empleada tiene una altura de relleno efectiva de 2.4 m.

5. Medición experimental del equilibrio entre fases a presión ambiente de compuestos alimentarios y lactato de etilo

5.1 Motivación

Recientemente el lactato de etilo ha recibido especial atención como solvente debido a que no es tóxico, no es corrosivo, no es carcinógeno, es respetuoso con el medio ambiente, y totalmente biodegradable. Además, es cómodo de manejar debido a su baja volatilidad, baja viscosidad y alto poder solvente (por encima del dióxido de carbono y del agua) [179]. El lactato de etilo ha sido reconocido como solvente verde por la EPA (Environmental Protection Agency). Además, debido a su baja toxicidad, ha sido aprobado por la Administración de Drogas y Medicamentos (FDA) de los Estados Unidos como aditivo alimentario y producto farmacéutico.

Así, el lactato de etilo constituye una alternativa para la industria alimentaria, como solvente verde frente a los solventes orgánicos tradicionales. Sin embargo, es muy escasa la información respecto del potencial de este solvente con vinculación a los compuestos alimentarios, información de mucha importancia para el diseño de procesos tecnológicos [180]. Algunos trabajos recientes han reportado la posible aplicación de lactato de etilo para extraer carotenoides de diferentes fuentes (tomates, zanahorias y maíz) [16]. También, el esclareol, un alcohol diterpeno bicíclico con importantes propiedades biológicas (actividad antioxidante [181] y citotóxica contra líneas celulares de leucemia humana y células de cáncer por apoptosis [182, 183]) y utilizado como aromatizante en los alimentos por su aroma balsámico dulce, fue selectivamente extraído usando lactato de etilo y recuperado de la solución líquida por un proceso anti-solvente con CO₂ [17].

Como se mencionó anteriormente, conocidas las bondades del escualeno, las industrias cosméticas y farmacéuticas han motivado el desarrollo de nuevas tecnologías para su purificación a partir de diferentes fuentes. Varios de estos procesos han sido reportados en la literatura, siendo el más innovador el que emplea extracción con CO₂ supercrítico en contracorriente [32, 127-131].

Los desodorizados de aceite de oliva son una materia prima atractiva para la producción de escualeno a partir de fuentes vegetales. Dentro de los desodorizados de aceite de oliva se encuentran los obtenidos por destilación (DDAOs). Los DDAOs están principalmente compuestos de ácidos grasos libres (30-40% p/p), ésteres de ácidos grasos (20-30% p/p), hidrocarburos (principalmente escualeno, 10-30% p/p) y cantidades menores (5-15% p/p) de otros compuestos tales como monoglicéridos y diglicéridos, esteroides, tocoferoles, etc. Bondioli et al. [131] estudió la purificación de escualeno de DDAOs usando la tecnología de CO₂ supercrítico. Primeramente, los ácidos grasos libres, los ésteres de ácidos grasos, los monoglicéridos y diglicéridos fueron convertidos en sus correspondientes triglicéridos. La mezcla obtenida (DDAO modificado) contenía principalmente escualeno (10-30%) y triglicéridos. Finalmente, el escualeno fue extraído usando CO₂ supercrítico.

En este trabajo se estudia por primera vez la aplicación de lactato de etilo como solvente para la recuperación de escualeno a partir de DDAOs modificados. Los estudios están basados en la medición experimental del equilibrio líquido-líquido de tres sistemas modelos: (Escualeno + Lactato de etilo), (Aceite de oliva + Lactato de etilo) y (Escualeno + Aceite de oliva + Lactato de etilo). El aceite de oliva (96-98 % p/p de triglicéridos) fue escogido para representar los principales triglicéridos obtenidos después de la modificación química de los DDAOs [131].

Se midieron las temperaturas de transición de las mezclas Escualeno + Lactato de etilo, Aceite de oliva + Lactato de etilo y Escualeno + Aceite de oliva + Lactato de etilo a presión atmosférica. Luego, sobre la base de las regiones de miscibilidad líquida parcial observada, se seleccionaron condiciones factibles para el proceso de extracción líquido-líquido, se determinaron las composiciones de las fases líquidas en equilibrio, y se calcularon los correspondientes coeficientes de partición y los factores de separación escualeno/triglicéridos. Estos factores de separación describen la viabilidad del proceso de recuperación selectiva de escualeno a partir de DDAOs modificados, usando lactato de etilo como solvente de extracción.

5.2 Resultados experimentales

La Tabla 16 muestra la temperatura de transición de los sistemas binarios Escualeno + Lactato de etilo y Aceite de oliva + Lactato de etilo en función de la concentración de lactato de etilo (fracción en peso, p/p). Ambos sistemas exhiben una Temperatura Superior de Solubilidad (UCST, *Upper Critical Solution Temperature*), con puntos críticos de 312.2 K y 316.9 K, para los sistemas Escualeno + Lactato de etilo y Aceite de oliva + Lactato de etilo, respectivamente.

La Figura 19 compara los diagramas de fase obtenidos para estas dos mezclas binarias. Como puede verse en la figura, las dos curvas se cruzan para 46% p/p de lactato de etilo. Puesto que los principales constituyentes del aceite de oliva son triglicéridos (96-98% p/p), mezclas con 0-46 % p/p de lactato de etilo disolverán favorablemente a los triglicéridos a 298 K, mientras que son requeridas temperaturas superiores para disolver completamente al escualeno. Lo contrario sucede para mezclas con un porcentaje mayor a 46 % p/p de lactato de etilo (lado derecho de la Figura 19). Esto permite suponer que, por ejemplo, a

313 K, con 50-90 % p/p de lactato de etilo añadido a una mezcla de triglicéridos + escualeno, el lactato de etilo disolverá mejor al escualeno que a los triglicéridos. Por lo tanto, podría llevarse a cabo una extracción líquido-líquido selectiva de escualeno a partir de mezclas Escualeno + Triglicéridos utilizando lactato de etilo como solvente de extracción.

Tabla 16. Temperaturas de transición para las mezcla binarias Escualeno + Lactato de etilo y Aceite de oliva + Lactato de etilo a presión atmosférica.

Sistema: Escualeno + Lactato de etilo		Sistema: Aceite de oliva + Lactato de etilo	
Fracción en peso de escualeno	Temperatura / K	Fracción en peso de aceite de oliva	Temperatura / K
0.08	283.1	0.04	291.0
0.12	294.7	0.05	296.9
0.16	301.4	0.08	304.4
0.20	305.4	0.11	310.6
0.24	308.1	0.14	313.7
0.28	309.3	0.17	314.7
0.32	310.4	0.19	315.7
0.36	310.8	0.21	316.2
0.40	311.0	0.24	316.7
0.44	311.5	0.28	316.7
0.48	311.7	0.30	316.9
0.52	311.9	0.34	316.9
0.56	312.2	0.37	316.6
0.60	311.8	0.40	316.2
0.64	311.2	0.43	315.9
0.68	310.2	0.46	315.1
0.71	307.7	0.51	313.3
0.76	304.3	0.57	309.9
0.80	301.2	0.61	306.3
0.84	297.0	0.63	304.9
0.88	291.7	0.65	302.9
		0.67	300.7
		0.70	298.2
		0.73	293.7
		0.78	283.7

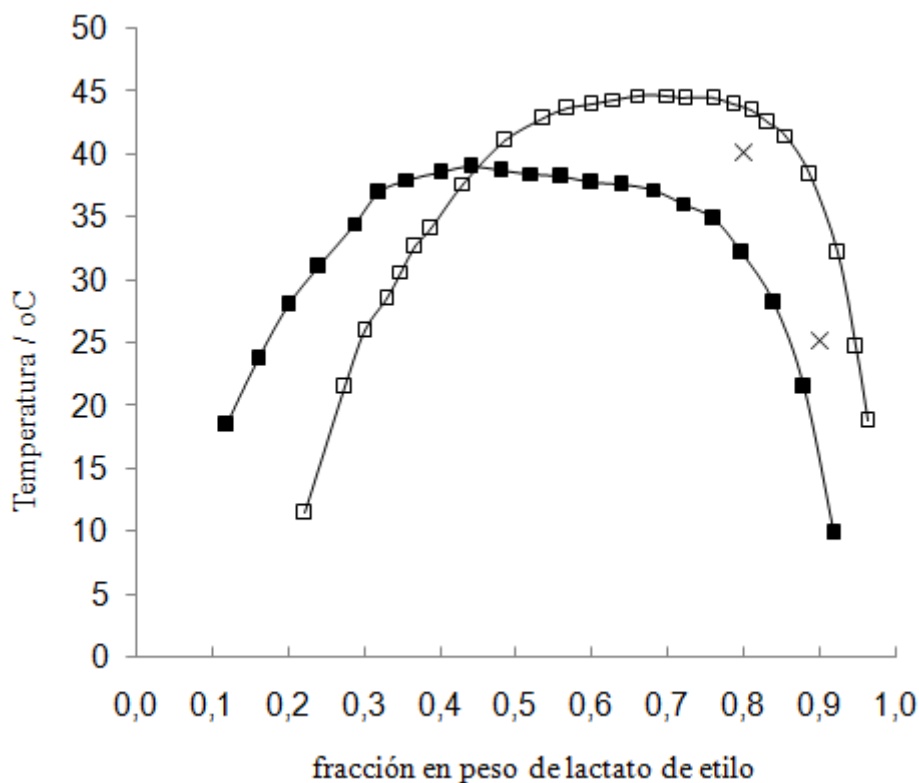


Figura 19. Temperatura de transición vs. fracción en peso de lactato de etilo para las mezclas binarias (■) Escualeno + Lactato de etilo y (□) Aceite de oliva + Lactato de etilo a presión atmosférica. Línea sólida: tendencia experimental. (X) Mezclas consideradas para el análisis de la composición de fases en el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario Escualeno + Aceite de oliva + Lactato de Etilo.

También fueron determinadas las temperaturas de transición de la mezcla Escualeno + Triglicérido + Lactato de etilo. Como se mencionó anteriormente, los DDAOs pueden contener hasta 30% p/p de escualeno. Así, primero se preparó una mezcla modelo Escualeno + Triglicéridos con 30% p/p de escualeno; con la mezcla obtenida y la adición de diferentes cantidades de lactato de etilo se prepararon varias muestras Escualeno + Triglicéridos + Lactato de etilo y finalmente se determinó el comportamiento de fases del sistema pseudo-ternario resultante (ver Figura 20).

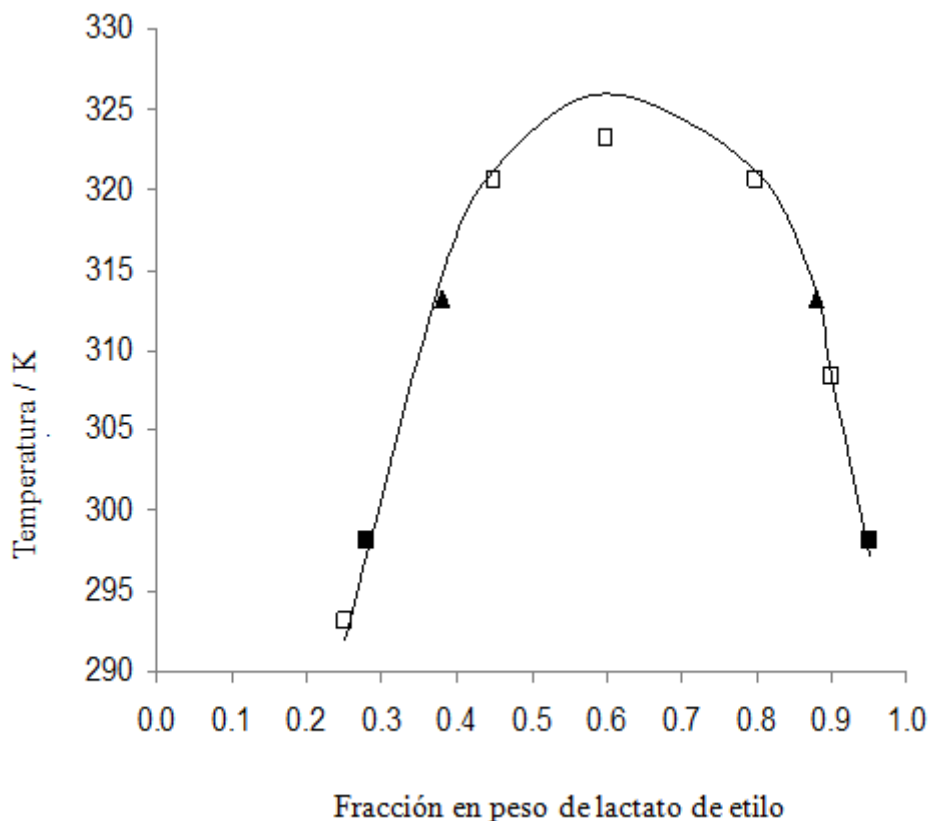


Figura 20. Temperatura de transición vs. fracción en peso de lactato de etilo de la mezcla pseudo-binaria Escualeno:Triglicérido(30:70 p/p) + Lactato de etilo. (□) Datos obtenidos de acuerdo al procedimiento experimental descrito. Línea sólida: tendencia experimental; (■, ▲) datos obtenidos por análisis HPLC de las muestras líquidas.

La Figura 20 muestra las temperatura de transición obtenidas para la mezcla Escualeno:Triglicérido (30:70 p/p) + Lactato de etilo vs la composición en peso de lactato de etilo. Como se observa, la temperatura del sistema modelo a la cual se obtiene completa miscibilidad (UCST) es 323.15 K. Es decir, mayor que las UCST correspondientes a las mezclas de Escualeno + Lactato de etilo (312.15 K) y Aceite de oliva + Lactato de etilo (317.15 K).

Para comprobar si es posible una recuperación selectiva de escualeno de las mezclas escualeno:triglicéridos (30:70 p/p) usando lactato de etilo, se estudió el equilibrio líquido-líquido en dos casos: una mezcla con 90% p/p de lactato de etilo y otra con 80% p/p de lactato de etilo, a dos temperaturas diferentes, 298.15K y 313.15 K, respectivamente. Ambas condiciones temperatura-composición analizadas están indicadas en la *Figura 19* (símbolo \times). Las condiciones fueron seleccionadas con el fin de favorecer la disolución del escualeno en la fase rica en lactato de etilo (*Figura 19*). Además, debe observarse que ambas temperaturas son lo suficientemente bajas, lo que favorece al proceso desde el punto de vista de la estabilidad de los productos y, además, los requerimientos energéticos para el calentamiento son suaves. Las composiciones de las correspondientes fases líquidas en equilibrio (L_1 y L_2) fueron determinadas por análisis cromatográfico (HPLC-ELSD).

La Tabla 17 muestra los resultados del análisis químico. En ambos casos se logra una extracción selectiva de escualeno en la fase rica en lactato de etilo. A 298.15 K se obtuvo una fase líquida (L_2) que contiene 42.0 % p/p de escualeno (en base libre de solvente). Esto significa que se logró un factor de concentración de 1.4 con respecto a la mezcla original escualeno:triglicéridos (30:70 p/p). A 313.15 K, la fase líquida L_2 contiene 33.3 % p/p de escualeno (en base libre de solvente) y se obtuvo un factor de concentración de 1.2.

La Tabla 18 muestra los coeficientes de partición k_i^{eq} (% p/p en L_2 / % p/p en L_1) para los compuestos de escualeno (ES) y triglicéridos (TG), respectivamente, calculados en base libre de lactato de etilo, a las dos temperaturas investigadas. También se muestran en la tabla los correspondientes factores de separación ($\alpha = k_{ES}^{eq}/k_{TG}^{eq}$). Como puede observarse de los valores obtenidos, la selectividad del proceso con respecto a la extracción del escualeno es mayor a 298.15 K. Esto significa que puede llevarse a cabo, a temperatura ambiente, una recuperación selectiva de escualeno, con un factor de separación considerablemente alto ($\alpha >$

3), a partir de mezclas de escualeno:triglicéridos usando lactato de etilo como solvente de extracción.

Tabla 17. Composición (fracciones en peso) de las fases en equilibrio (L_1 y L_2) de las mezclas escualeno:triglicéridos (30:70 p/p) a diferentes temperaturas y contenido de lactato de etilo. TG: triglicérido; ES: escualeno; LE: lactato de etilo.

T / K	Relación LE / TG:ES	L ₁ (fracción en peso) (fase rica en triglicéridos)			L ₂ (fracción en peso) (fase rica en lactato de etilo)		
		TG	ES	LE	TG	ES	LE
298.2	9	0.595	0.125	0.280	0.029	0.021	0.950
313.2	4	0.492	0.128	0.380	0.079	0.041	0.880

Tabla 18. Equilibrio líquido-líquido de las mezclas Escualeno:Triglicéridos (30:70 p/p) + Lactato de etilo: coeficientes de partición k_{ES}^{eq} y k_{TG}^{eq} (en base libre de lactato de etilo) y factor de separación $\alpha = k_{ES}^{eq}/k_{TG}^{eq}$. TG: triglicéridos; ES: escualeno.

T / K	k_{ES}^{eq}	k_{TG}^{eq}	$\alpha = k_{ES}^{eq}/k_{TG}^{eq}$
298.15	2.419	0.702	3.447
313.15	1.615	0.840	1.922

Capitulo V: Estudio de la solubilidad de FSC en líquidos orgánicos: desarrollo de una ecuación semi-empírica tipo Chrastil

1. Fundamentos y antecedentes teóricos

El conocimiento del comportamiento del equilibrio entre fases es esencial para el diseño de procesos de extracción, separación o fraccionamiento. En el caso de procesos que utilizan fluidos supercríticos (FSCs), la información experimental de sistemas multicomponentes es difícil de obtener y por lo tanto, los datos en la literatura son relativamente escasos. Sin embargo, el estudio de sistemas binarios es más simple y provee datos valiosos sobre el comportamiento fundamental del equilibrio de fases, los que pueden ser utilizados en la interpretación del comportamiento de mezclas multicomponentes. Alrededor de 200 sistemas binarios que contienen CO₂ en condiciones supercríticas han sido medidos en 1988-1993 [184] y más de 300 durante 1994-1999 [115]. Recientemente (2007), Gupta y Shim [116] han recogido alrededor de 1200 tablas de datos que contienen la solubilidad de alimentos, nutraceuticos, drogas, polimeros, pesticidas, pigmentos, etc., en CO₂SC. Se ha dado particular interés a las mediciones de la solubilidad de diferentes solutos en CO₂ supercrítico, y cómo dicha solubilidad es afectada por las condiciones de operación (temperatura y presión) y las propiedades del soluto.

Además de las mediciones experimentales, la modelización termodinámica del equilibrio entre fases está siendo ampliamente utilizado como una herramienta de simulación y optimización en el diseño de procesos supercríticos [185]. La modelización del equilibrio entre fases líquido-vapor a alta presión se lleva a cabo, generalmente, mediante el uso de una ecuación de estado que resuelve el criterio de isofugacidad de Gibbs y permite calcular la composición de las fases en equilibrio, a una dada presión y temperatura [186].

En el caso de mezclas binarias, la composición de la fase líquida y vapor depende exclusivamente de la temperatura y presión de equilibrio. Por otra parte, la densidad del FSC también depende exclusivamente de la presión y temperatura. Así

es razonable plantear que pueda existir una relación directa entre la composición de las fases en equilibrio y la densidad del FSC. La *Figura 1* muestra el efecto dominante que tiene la densidad del CO_2 sobre su solubilidad en hexadecano líquido utilizando datos de equilibrio líquido-vapor a diferentes temperaturas. Tal como se observa en la figura, la representación de la composición de equilibrio (ambas fases) en un diagrama presión vs. composición, resulta en diferentes curvas, cada una representando una temperatura (isoterma) diferente. Cuando los mismos datos se representan en un diagrama densidad de CO_2 vs. composición, todas las isotermas tienden a unirse en una única curva, indicando que la composición de equilibrio del sistema binario depende de la densidad de CO_2 (resultado de la combinación de las condiciones de temperatura y presión) y no de las condiciones particulares de temperatura y presión aplicadas. Resultados similares se observaron para otros sistemas binarios.

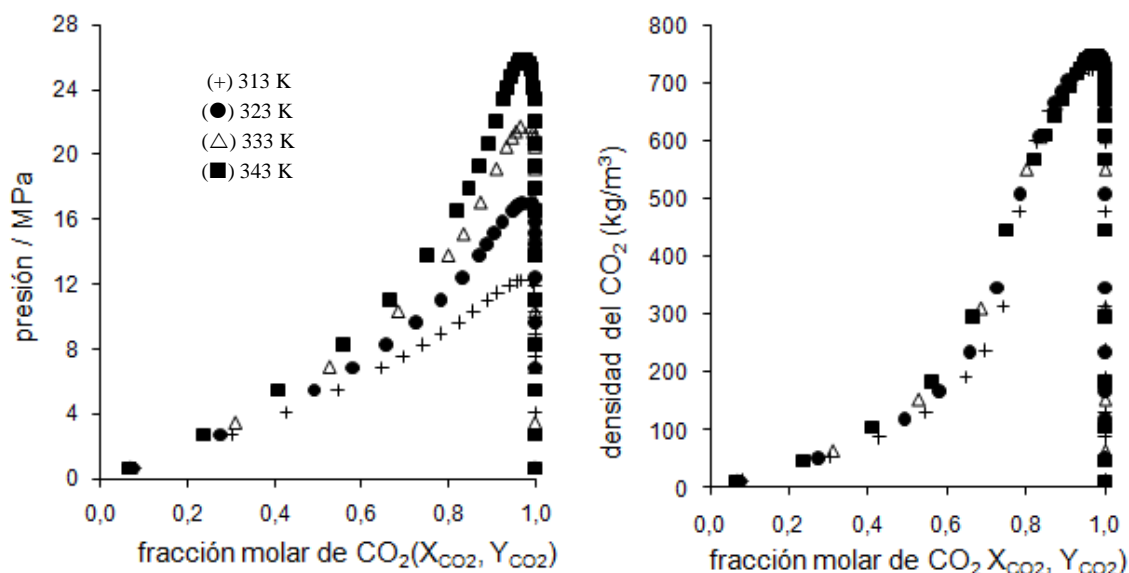


Figura 1. Efecto de la densidad del CO_2 sobre su solubilidad en hexadecano

Stahl et al. [187] primeramente observaron una relación directa entre la solubilidad del soluto (es decir, la composición de la fase gaseosa a alta presión) y la densidad del solvente supercrítico. En 1982, Chrastil [188] presentó una ecuación dependiente de la densidad capaz de correlacionar la composición en equilibrio (solubilidad) de un soluto en la fase supercrítica para el equilibrio binario líquido-vapor o sólido-vapor. La ecuación de Chrastil resultó ser aplicable para soluciones gaseosas diluidas (es decir, baja concentración de soluto en la fase supercrítica) y por lo tanto, ha sido ampliamente utilizada para correlacionar la solubilidad de sustancias de alto peso molecular en dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC) [186-189]. También, ha sido usada para corroborar la calidad de las mediciones experimentales de solubilidad [189-191]. Sin embargo son pocos los trabajos en la literatura que han modificado o mejorado la ecuación original de Chrastil [192].

Por otro lado, la solubilidad de un gas en un líquido se describe a través de la ley de Henry, la cual establece que la cantidad de gas disuelta en un líquido es proporcional a su presión parcial. Esta ley resulta exacta para soluciones líquidas diluidas (es decir, pequeñas cantidades de gas disueltas en la fase líquida). Con el aumento de la concentración o de la presión, se evidencian desviaciones de la ley de Henry. Así, esta ley usualmente no es aplicable para representar la solubilidad de un fluido supercrítico en líquidos orgánicos. A altas presiones, las mezclas de CO₂ con sustancias de bajo peso molecular exhiben, en general, desviaciones positivas de la ley de Henry, mientras que las mezclas de CO₂ con sustancias de alto peso molecular presentan típicamente desviaciones negativas.

En este trabajo, se ha demostrado que no solo la composición de la fase supercrítica (solubilidad del soluto en el FSC) sino también la composición de la fase líquida (solubilidad del FSC en la fase líquida) está directamente relacionada con la densidad del FSC. Sobre la base de una modificación de la ley de Henry, la fracción molar del FSC en la fase líquida (X_{FSC}) es correlacionada directamente con la densidad del FSC (ρ_{FSC}). Se obtiene así una ecuación tipo Chrastil, la que resulta

válida para mezclas que presentan desviaciones positivas de la ley de Henry. Esto es, a temperatura constante, fue obtenida una relación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{FSC})$ para 13 diferentes mezclas binarias de CO_2 con sustancias de bajo peso molecular, en un amplio rango de temperatura y presión, con coeficientes de regresión lineal mayores que 0.98. En el caso de los sistemas con desviaciones negativas se introduce una modificación semi-empírica a la ecuación tipo Chrastil obtenida, la cual mejora considerablemente la calidad de la regresión.

1.1 Solubilidad de gases en líquidos a bajas presiones

La ley de Henry es una de las leyes de los gases, formulada por William Henry en 1803. Ésta establece que a temperatura constante, la cantidad de un gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas (P_{GAS}) en equilibrio con este líquido [193].

Hay varias formas de la ley de Henry, siendo una de ellas:

$$X_{GAS} = K_H P_{GAS} \quad (1)$$

X_{GAS} es la fracción molar del gas en la fase líquida y K_H es la constante de Henry. $P_{GAS} = Y_{GAS} \cdot P$ de acuerdo con la ley de Dalton, siendo Y_{GAS} la fracción molar del gas en la fase de vapor y P la presión.

La ley de Henry demostró ser exacta para soluciones líquidas diluidas (es decir, bajas cantidades de gas disueltas en la fase líquida). Cuando aumenta la concentración y la presión, existen desviaciones notables a la ley de Henry.

1.2 Solubilidad a alta presión de solutos en gases supercríticos: Ecuación de Chrastil

La solubilidad de un soluto en un fluido supercrítico se refiere a su composición de equilibrio a alta presión en la fase de vapor (supercrítica) del equilibrio binario líquido-vapor o sólido-vapor. Tal como se mencionó anteriormente, la ecuación de

solubilidad de Chrastil [188] es aplicable para soluciones gaseosas diluidas (es decir, baja solubilidad del soluto en la fase supercrítica) y así, fue ampliamente usada para correlacionar la solubilidad de sustancias de alto peso molecular en CO₂ supercrítico.

A temperatura constante, la relación entre la solubilidad del soluto y la densidad del solvente supercrítico fue establecida [188] como sigue:

$$\ln S_s = k' \cdot \ln(\rho_{FSC}) + b' \quad (2)$$

S_s es la solubilidad del soluto (g/L), ρ_{FSC} es la densidad del gas supercrítico puro (g/L) y k' y b' son parámetros semi-empíricos.

Como se mencionó antes, la Ecuación (2) fue ampliamente utilizada en la literatura para correlacionar la solubilidad de muchos compuestos en gases supercríticos, particularmente en CO₂ supercrítico. Los compuestos investigados usualmente corresponden a sustancias de alto peso molecular, implicados en aplicaciones tecnológicas de procesos con CO₂ supercrítico. Por ejemplo Güçlü-Üstündag y Temelli [160, 161] reportaron los parámetros k' y b' para un gran grupo de sustancias.

La Ecuación (2) es un método simple para calcular la composición de la fase supercrítica (vapor) en equilibrio, evitando el uso de modelos basados en ecuaciones de estado. En la investigación desarrollada en esta tesis se demuestra que este tipo de correlaciones simples también son aplicables para representar la composición de la fase líquida en equilibrio (es decir, la solubilidad del gas supercrítico en la fase líquida orgánica).

2. Desarrollo de una ecuación semi-empírica X_{CO_2} vs. ρ_{CO_2}

La ley de Henry establece que la cantidad de gas disuelto en un líquido es proporcional a su presión parcial (Ecuación (1)). La *Figura 2* muestra la variación de X_{CO_2} (fracción molar del CO_2 en la fase líquida) con P_{CO_2} (presión parcial del $CO_2 = Y_{CO_2} \cdot P$) para diferentes mezclas binarias. Según lo esperado, todos los sistemas estudiados presentan desviaciones con respecto a la ley de Henry (comportamiento lineal) cuando aumenta la presión. La *Figura 2a* presenta sistemas con desviaciones positivas ($X_{GAS} > K_H P_{GAS}$) a la ley de Henry, mientras que la *Figura 2b* representa sistemas con desviaciones negativas ($X_{GAS} < K_H P_{GAS}$). En general, las mezclas con desviación positiva corresponden a CO_2 + sustancias de bajo peso molecular y las mezclas con desviaciones negativas corresponden a CO_2 + sustancias con alto peso molecular. Una clara excepción a esta regla general es la mezcla Agua + CO_2 , la cual exhibe desviaciones negativas a la ley de Henry.

Se postula que la cantidad de gas en el líquido es proporcional a la densidad del gas en la fase de vapor ($\rho_{GAS} = Y_{GAS} \rho^V$):

$$X_{GAS} = K_T Y_{GAS} \rho^V \quad (\text{temperatura constante}) \quad (3)$$

donde K_T es una constante dependiente de la temperatura, Y_{GAS} es la fracción molar del gas en la fase de vapor y ρ^V es la densidad molar de la fase de vapor. En el caso particular de baja presión, $\rho^V = P/RT$ (comportamiento de gas ideal) y la Ecuación (3) se convierte en la ley de Henry, siendo $K_H = K_T/RT$.

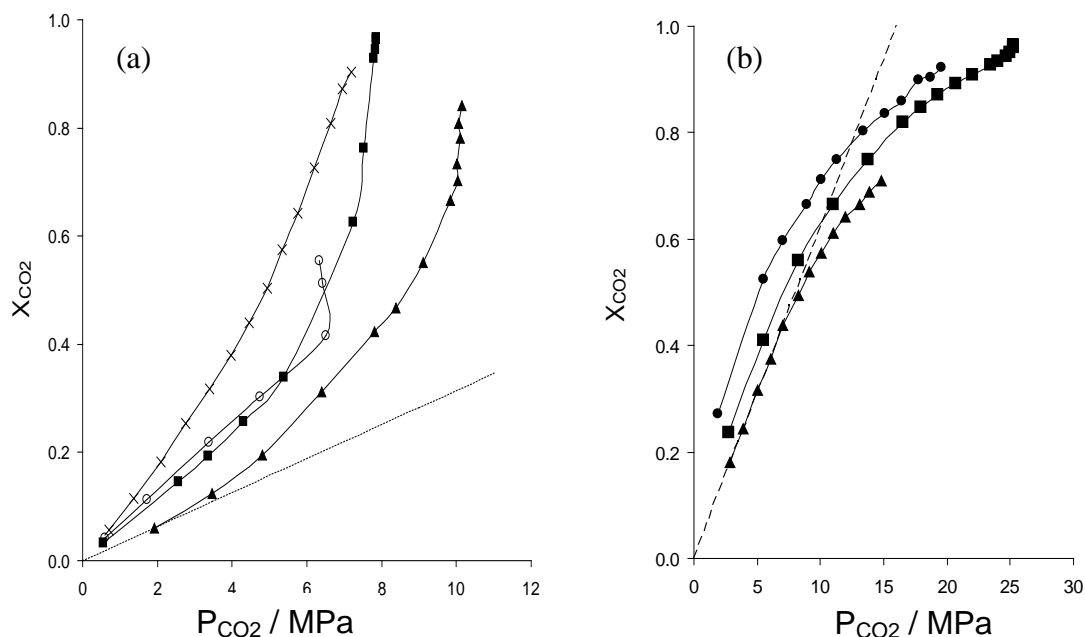


Figura 2. Representación X_{CO_2} vs. P_{CO_2} de mezclas binarias de CO_2 y líquidos orgánicos. (a) Mezclas con desviaciones positivas a la ley de Henry. (○) *n*-heptano (477.2 K); (■) etanol (313.4 K); (▲) 1-propanol (344.2 K); (×) benceno (313.2 K). Línea punteada: Ley de Henry para la mezcla CO_2 + 1-propanol a 344.2 K ($K_H = 0.031 \text{ MPa}^{-1}$). (b) Mezclas con desviaciones negativas a la ley de Henry. (▲) 1-decanol (328.2 K); (■) *n*-hexadecano (343.2 K); (●) metiloleato (343.2 K). Línea punteada: Ley de Henry para la mezcla CO_2 + 1-decanol a 343.0 K ($K_H = 0.063 \text{ MPa}^{-1}$).

La Ecuación (3) fue investigada para algunas mezclas binarias para las cuales tanto las composiciones experimentales (X_{CO_2} y Y_{CO_2}) como la densidad ρ^V de la fase de vapor están disponibles; se observó que la relación lineal entre X_{CO_2} y Y_{CO_2} es válida para las condiciones en las que el solvente está en estado supercrítico. Sin embargo, la aplicación de la Ecuación (3) para calcular la solubilidad de fluidos supercríticos en líquidos requiere el conocimiento de la composición y la densidad de la fase de vapor y, por lo tanto, no es práctica. Por lo tanto, la Ecuación (3) fue simplificada considerando que, en general, $Y_{GAS} = Y_{FSC} \approx 1$ y así $\rho^V \approx \rho_{FSC}$. Por tanto, resulta la siguiente relación semi-empírica:

$$\ln(X_{FSC}) = A \cdot \ln(\rho_{FS} / C) + B \quad (\text{temperatura constante}) \quad (4)$$

Siendo $B = \ln(K_T)$ y A un parámetro semi-empírico que puede diferir de la unidad debido a las consideraciones hechas anteriormente. C es una constante incluida para definir un argumento logarítmico adimensional. El valor de esta constante puede afectar el valor del parámetro B pero no afecta la calidad de la regresión lograda cuando se aplica la Ecuación (4) para correlacionar los datos experimentales X_{FSC} . Así, ρ_{FSC} fue seleccionada para estar dada en kg/m^3 y C fue arbitrariamente fijada como 1 kg/m^3 . La Ecuación (4) establece una relación tipo Chrastil entre la composición de la fase líquida y la densidad del fluido supercrítico puro a la presión y temperatura de equilibrio. La Figura 3 muestra los mismos datos de equilibrio representados en la Figura 2a (sistema con desviación positiva de la ley de Henry) en términos de $\ln(X_{CO_2})$ vs $\ln(\rho_{FSC})$. Como se observa en la figura, la relación lineal establecida en la Ecuación (4) está claramente comprobada. La validez de la Ecuación (4) fue probada empleando un amplio y variado grupo de datos de equilibrio líquido-vapor de la literatura [174, 176, 194-207] como se muestra a continuación.

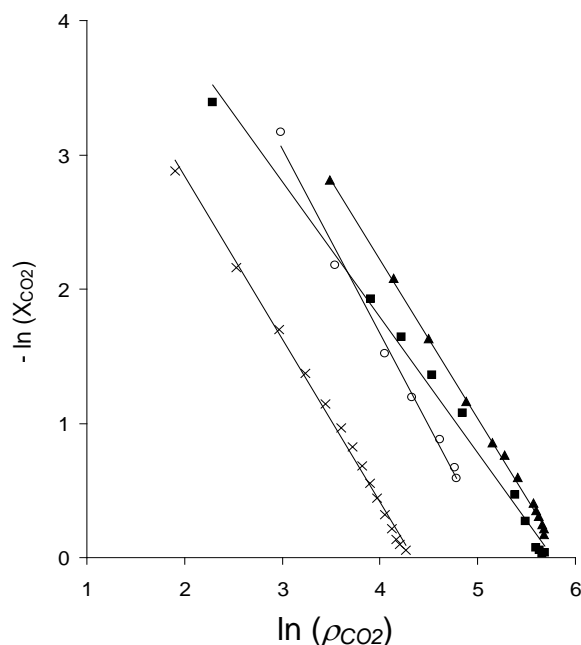


Figura 3. Correlación lineal $\ln(X_{CO_2})$ vs. $\ln(\rho_{CO_2})$ (Ec. 4) para mezclas binarias CO_2 + sustancia que exhiben desviaciones positivas a la ley de Henry. (O) *n*-heptano (477.2 K); (■) etanol (313.4 K); (▲) 1-propanol (344.2 K); (X) benceno (313.2 K). ρ_{CO_2} está dada en kg/m^3 y $C = 1 \text{ kg/m}^3$.

3. Representación de la solubilidad de FSC en líquidos orgánicos

3.1 Solubilidad de CO₂ en compuestos de bajo peso molecular

La Tabla 1 resume los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor correspondientes a las mezclas de compuestos de bajo peso molecular con CO₂, los cuales exhiben desviaciones positivas de la ley de Henry. Los datos incluyen 13 diferentes líquidos orgánicos (alcanos, alquenos, alcoholes, ácidos, cetonas, terpenos y compuestos aromáticos), 54 isotermas y un total de 660 datos. También se muestra en la tabla, las correspondientes temperaturas y los rangos de presión y composiciones investigados. En muchos casos, estos rangos incluyen desde composiciones de equilibrio de la fase líquida a bajas presiones (baja solubilidad de CO₂) hasta solubilidades muy cercanas al punto crítico de la correspondiente isoterma (fracciones molares de CO₂ en la fase líquida mayores que 0.7-0.9).

La Tabla 1 muestra el coeficiente de regresión lineal (R^2) resultante al aplicar la Ecuación (4) para cada isoterma de los diferentes líquidos orgánicos considerados; un R^2 mayor que 0.98 se obtuvo para todas las temperaturas y sustancias estudiadas. En todos los casos, el número total de datos experimentales reportados para cada isoterma (N_{exp}) fue empleado en el proceso de regresión. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que, en general, N_{exp} corresponde a un número elevado de datos.

Los valores de los parámetros A y B correlacionados se muestran en la Tabla 1. Como se observa los valores de A en todos los casos estudiados son cercanos a la unidad ($0.5 < A < 1.5$). Las desviaciones de los valores de A de la unidad pueden ser atribuidas a la hipótesis $\rho^V \approx \rho_{CO_2}$ asumida al derivar la Ecuación (4).

Por el análisis de este amplio y variado grupo de datos de equilibrio líquido-vapor (Tabla 1) se puede concluir que la Ecuación (4) es válida para mezclas con desviaciones positivas de la ley de Henry. Sin embargo, las aplicaciones más atractivas en los procesos con fluidos supercríticos están relacionadas con sustancias de alto peso molecular, las cuales en general, exhiben una desviación negativa de la ley de Henry. La Figura 4 muestra la variación isotérmica de $\ln(X_{CO_2})$ con $\ln(\rho_{CO_2})$ para el caso de n-decano, n-undecano, n-hexadecano, 1-decanol y metiloleato. Desviaciones significativas de la Ecuación (4) se observan para el n-hexadecano, 1-decanol y metiloleato. Estos sistemas, al contrario de las mezclas estudiadas anteriormente, presentan desviación negativa de la ley de Henry (ver Figura 2b) y serán analizados en el siguiente apartado.

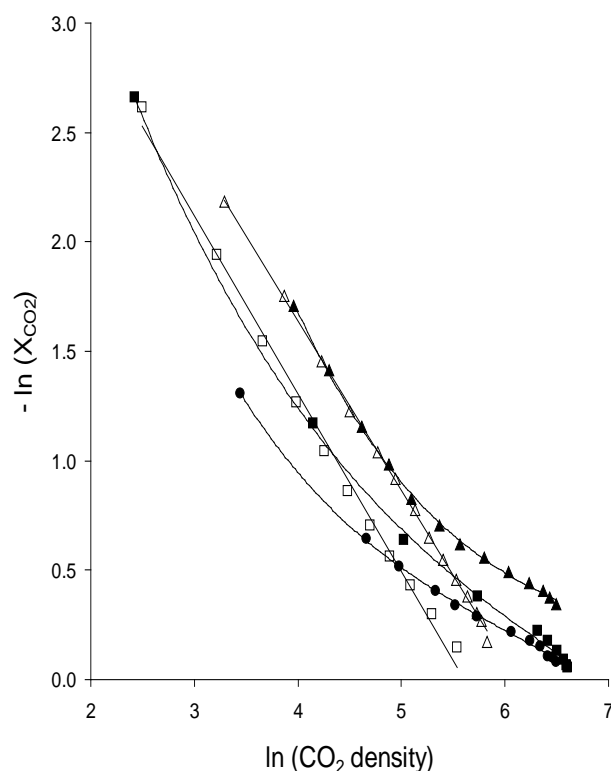


Figura 4. Variación de $\ln(X_{CO_2})$ con $\ln(\rho_{CO_2})$ para mezclas binarias de CO_2 con algunos líquidos de alto peso molecular. (\square) n-decano (310.9 K); (\triangle) n-undecano (418.3 K); (\blacktriangle) 1-decanol (328.2 K); (\blacksquare) n-hexadecano (343.2 K); (\bullet) metiloleato (343.2 K). ρ_{CO_2} está dada en kg/m^3 y $C = 1 kg/m^3$.

Tabla 1. Parámetros A y B de la Ec. (4) para diferentes mezclas binarias sustancia + CO₂.
 R^2 : coeficiente de regresión lineal. ρ_{CO_2} está dada en kg/m³ y $C = 1$ kg/m³.

sustancia	Peso molecular / g·mol ⁻¹	T / K	Rango de P / Mpa	X _{CO2} rango	N _{exp}	A	- B	R ²
pentano [194]	72	277.7	0.2 - 3.8	0.03 - 0.98	8	1.1181	5.1696	0.999
		311.0	0.4 - 6.5	0.03 - 0.86	11	1.0245	5.3506	0.992
		377.6	0.9 - 9.6	0.02 - 0.65	8	1.4104	7.5278	0.987
heptano [195]	100	310.7	0.2 - 7.6	0.02 - 0.95	18	0.8604	4.6891	0.995
		352.6	0.4 - 11.6	0.03 - 0.85	17	0.8462	4.8402	0.991
		394.3	1.1 - 13.3	0.07 - 0.77	16	0.8419	4.8490	0.997
		477.2	1.7 - 9.9	0.04 - 0.56	7	1.3713	7.1515	0.993
		310.9	0.7-7.7	0.07 - 0.99	12	0.7944	4.5042	0.995
n-decano [204-206]	142	319.1	3.5-8.9	0.34 - 0.97	8	0.6844	3.9766	0.997
		344.7	1.4-12.7	0.11 - 0.91	34	0.7031	4.2453	0.996
		372.9	3.2-16.1	0.21 - 0.86	13	0.6707	4.1251	0.998
		377.6	0.1-1.6	0.09 - 0.90	6	0.7731	4.6118	0.997
		410.9	1.3-17.9	0.08 - 0.87	12	0.7980	4.7683	0.997
n-undecano [207]	156	510.9	1-3-14.8	0.04 - 0.73	10	1.0571	5.8274	0.995
		315.0	2.4-8.3	0.24 - 0.91	9	0.6839	4.0016	0.998
		344.5	2.6-13.4	0.18 - 0.92	9	0.6794	4.1836	0.995
		373.1	3.5-17.1	0.23 - 0.87	10	0.6353	3.9896	0.996
		418.3	2.1-20.0	0.11 - 0.84	14	0.7773	4.7465	0.999
1-hexano [196]	84	313.0	1.7 - 8.1	0.03 - 0.74	18	0.5782	3.2638	0.982
		333.0	2.5 - 9.8	0.09 - 0.74	14	0.6631	3.8120	0.993
		353.0	3.1 - 10.9	0.03 - 0.74	13	0.7598	4.3507	0.993
		373.0	3.5 - 11.7	0.15 - 0.74	8	0.7830	4.5026	0.993
		393.0	3.8 - 12.1	0.18 - 0.74	6	0.8052	4.6374	0.983
etanol [174,176]	46	313.2	0.8 - 8.2	0.03 - 0.96	11	1.0102	5.8298	0.992
		322.5	0.6 - 9.2	0.03 - 0.92	12	0.9806	5.8206	0.991
		333.3	0.6 - 10.7	0.03 - 0.86	24	0.9621	5.9439	0.989
		344.8	0.8 - 12.0	0.03 - 0.80	12	0.9788	6.0175	0.994
		353.2	3.5 - 13.9	0.10 - 0.75	12	0.9832	6.2415	0.993
1-propanol [197]	60	344.2	2.0 - 11.1	0.06 - 0.84	13	1.1822	6.9537	0.999
		353.7	10.1 - 12.2	0.57 - 0.80	5	1.1057	6.5556	0.994
		389.6	9.6 - 13.8	0.31 - 0.61	5	1.5536	9.0234	0.999
		413.5	5.0 - 13.1	0.16 - 0.59	9	1.1362	6.6732	0.994
		443.5	3.3 - 11.6	0.07 - 0.46	9	1.3524	7.6805	0.998
ácido acético [198]	60	298.0	0.3 - 5.4	0.03 - 0.75	17	0.9780	5.1115	0.999
		323.0	0.4 - 7.4	0.03 - 0.66	18	0.9559	5.3669	0.999
		348.0	0.3 - 6.1	0.01 - 0.33	15	0.9975	5.8222	0.999
acetona [199]	58	291.2	0.8 - 5.0	0.19 - 0.87	10	0.6366	3.2099	0.980
		298.2	0.9 - 5.4	0.17 - 0.89	14	0.7167	3.6550	0.991
		303.1	0.9 - 5.9	0.17 - 0.89	14	0.7021	3.6470	0.991
		308.2	0.8 - 6.7	0.16 - 0.90	15	0.6513	3.4934	0.992
		313.1	0.8 - 7.1	0.14 - 0.89	17	0.6833	3.6635	0.989
benceno [200]	78	313.2	0.7 - 4.6	0.06 - 0.44	26	1.2135	5.2644	0.995
		353.2	1.0 - 11.7	0.05 - 0.82	11	1.1550	5.5765	0.998
		393.2	1.8 - 13.3	0.06 - 0.62	8	1.1207	5.7294	0.999
tolueno [201]	92	311.3	0.3 - 7.7	0.03 - 0.97	7	0.9239	5.0793	0.999
		352.6	0.4 - 12.3	0.02 - 0.84	10	0.9148	5.4177	0.999
		393.7	0.4 - 15.3	0.02 - 0.72	8	0.9410	5.6373	0.999
		477.0	1.2 - 15.2	0.01 - 0.57	7	1.3469	7.6000	0.997
limoneno [202]	136	313.2	6.1 - 8.2	0.52 - 0.89	12	0.8353	4.8755	0.991
		323.2	6.6 - 9.6	0.45 - 0.78	13	0.6526	4.0453	0.985
		333.2	7.3 - 11.2	0.43 - 0.80	15	0.7317	4.5723	0.996
linalool [203]	154	313.2	0.8 - 7.6	0.08 - 0.79	9	0.7694	4.3545	0.985
		323.2	0.8 - 10.2	0.08 - 0.94	12	0.6996	4.1490	0.988
		333.2	2.2 - 11.1	0.20 - 0.87	9	0.6570	3.9916	0.990

3.2 Solubilidad de CO₂SC en compuestos de alto peso molecular

En forma similar a la Tabla 1, la Tabla 2 muestra datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias formadas por CO₂ y diferentes sustancias de alto peso molecular [43, 45, 47, 48, 50, 51, 208-215].

Considerando que estos sistemas presentan grandes desviaciones negativas a la ley de Henry cuando aumenta la presión, la Ecuación (4) fue empíricamente modificada como sigue:

$$\ln X_{CO_2} = A^* \ln(\rho_{CO_2} / C) / P + B^* \quad (5)$$

Donde P está dado en MPa, ρ en kg/m³ y $C = 1$ kg/m³. La Ecuación (5) establece una relación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$. Los valores de R^2 resultantes fueron mayores a 0.85 (ver Tabla 2). Debe notarse que los valores más bajos de R^2 fueron obtenidos, en general, cuando se utilizan datos reportados por diferentes autores, que presentan diferencias notables en las composiciones de la fase líquida a una misma condición de temperatura y presión (por ejemplo, las mezclas de Ácido oleico + CO₂ y Trioleina + CO₂). Así, estos valores bajos de R^2 pueden ser atribuidos a la discrepancia existente en los datos de equilibrio líquido-vapor reportados más que en la incapacidad de la propia correlación.

La Ecuación (5) se aplicó con éxito a varias mezclas binarias de CO₂ y sustancias de alto peso molecular (ver Figura 5). Sin embargo, se ha indicado que, en general, su aplicabilidad está relacionada a mezclas binarias con desviaciones negativas a la ley de Henry. Para demostrar esto, se toma como ejemplo la mezcla de Agua + CO₂ [215] (Figura 6) que presenta desviaciones negativas a la ley de Henry. La Figura 6b muestra claramente que el comportamiento lineal indicado en la Ecuación (4) no se verifica, mientras que aplicando la Ecuación (5) se obtienen

altos coeficientes de regresión lineal (0.989 y 0.999, respectivamente, a 323.2 K y 353.1 K).

Tabla 2. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias que contienen compuestos de alto peso molecular y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal.

P está dada en MPa, ρ_{CO_2} en kg/m^3 y $C = 1 \text{ kg/m}^3$.

sustancia	Peso molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	T / K	Rango de P / Mpa	X_{CO_2} rango	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2
n-hexadecano [208,209]	226	313.2	2.7-12.1	0.30-0.97	14	1.3455	0.6600	0.981
		323.2	2.7-16.8	0.27-0.97	14	1.2509	0.4394	0.993
		333.2	3.4-21.4	0.31-0.97	12	1.2926	0.3526	0.997
		343.2	2.7-25.5	0.24-0.97	16	1.2826	0.2787	0.993
n-eicosano [210]	282	315.9	7.7-25.0	0.50-0.66	4	0.2521	-0.0818	0.978
		320.6	8.6-22.0	0.50-0.66	4	0.3142	-0.0548	0.979
		329.1	10.4-25.9	0.47-0.66	5	0.4287	-0.0149	0.975
		339.1	10.4-24.7	0.47-0.66	5	0.4999	0.0066	0.989
		348.3	11.5-28.8	0.36-0.66	5	0.6435	0.0499	0.978
1-decanol [211]	158	308.1	2.2-7.7	0.16-0.58	9	1.3249	0.3256	0.974
		318.1	2.2-10.5	0.15-0.65	9	1.3571	0.3119	0.979
		328.1	2.9-15.2	0.18-0.71	13	1.5315	0.3156	0.992
1-hexadecanol [212]	242	373.0	1.0-5.1	0.06-0.30	5	0.8616	-0.5231	0.985
		423.0	1.0-5.1	0.05-0.24	5	0.8784	-0.7917	0.989
		473.0	1.0-5.1	0.04-0.20	5	0.9635	-0.8742	0.993
metiloleato [213]	296	313.2	2.0-11.9	0.36-0.92	12	0.7226	0.2959	0.987
		323.2	2.0-14.7	0.34-0.88	7	0.7311	0.2084	0.983
		333.2	1.8-15.7	0.28-0.87	8	0.9432	0.2580	0.969
		343.2	1.9-20.0	0.27-0.92	12	0.7778	0.3626	0.980
etiloleato [47]	310	313.0	2.9-12.5	0.52-0.92	11	0.8199	0.2564	0.961
		323.0	4.0-16.0	0.52-0.93	14	0.8083	0.1767	0.990
		333.0	3.0-18.6	0.40-0.96	16	1.1205	0.2818	0.993
ácido oleico [43,45]	282	313.2	10-30	0.79-0.83	5	0.0997	-0.1566	0.870
		333.2	10-31	0.51-0.81	13	0.6198	-0.0693	0.953
		353.2	10-29	0.59-0.80	5	1.0707	0.0266	0.989
escualeno [51,214]	410	313.2	10-20	0.77-0.81	4	0.1743	-0.1503	0.969
		333.2	10-35	0.67-0.84	6	0.6005	-0.0649	0.991
tocoferol [50]	430	313.0	9-25	0.68-0.73	10	0.1698	-0.2598	0.852
		323.0	9-26	0.69-0.74	8	0.1829	-0.2559	0.910
		333.0	9-26	0.65-0.77	13	0.4262	-0.1463	0.879
trioleína [43,48]	884	313.0	15-30	0.89-0.91	10	0.0844	-0.0563	0.896
		333.0	15-30	0.88-0.92	10	0.1911	-0.0315	0.987
		353.0	20-50	0.83-0.92	4	0.5470	-0.0045	0.999

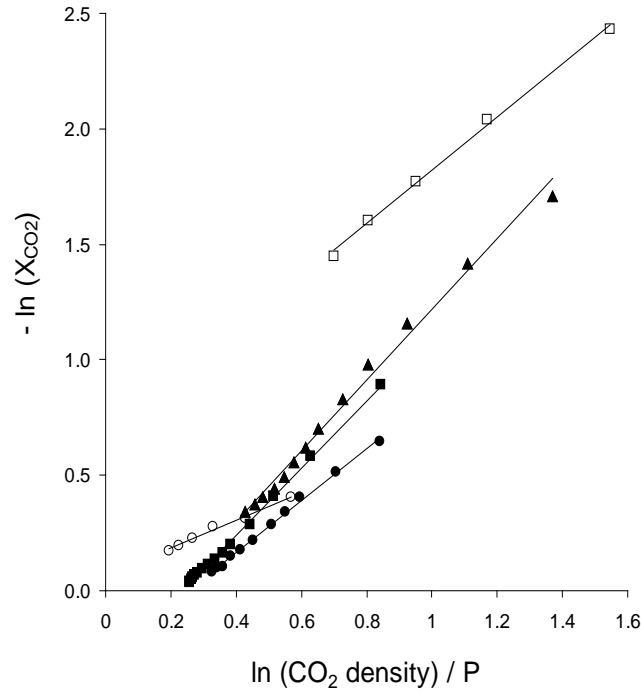


Figura 5. Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) para mezclas binarias de CO_2 con líquidos de alto peso molecular con desviaciones negativas a la ley de Henry. (\blacktriangle) 1-decanol (328.2 K); (\blacksquare) n-hexadecano (343.2 K); (\bullet) metiloleato (343.2 K); (\circ) escualeno (333.0 K); (\square) 1-hexadecanol (473.0 K).

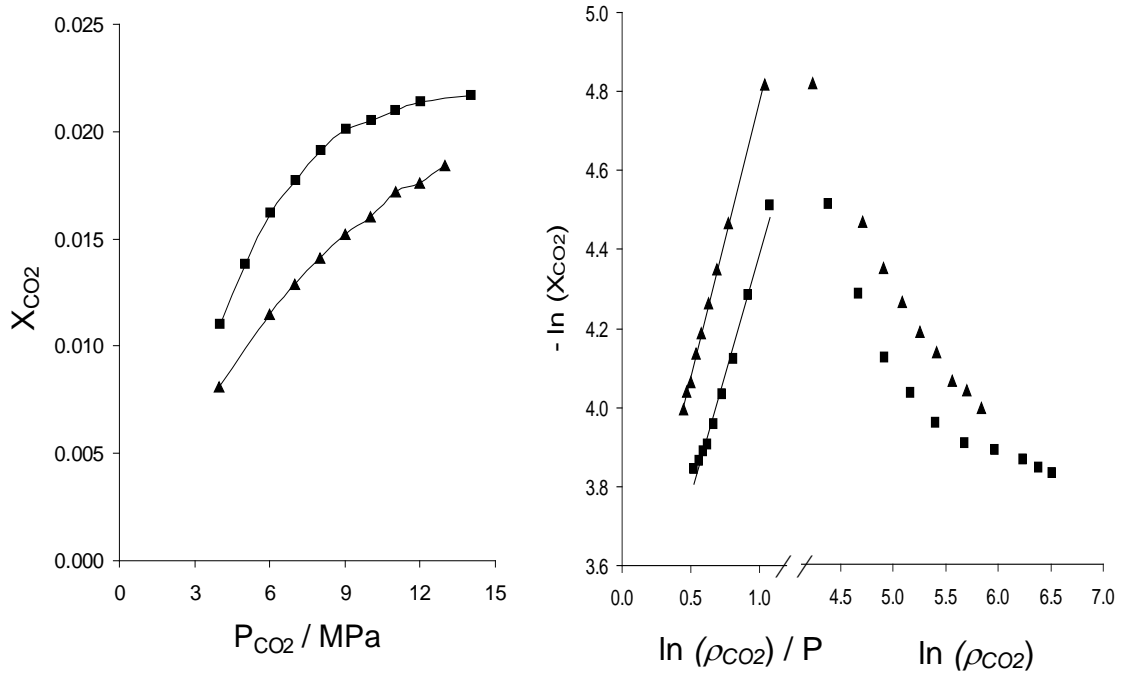


Figura 6. Solubilidad de CO_2 supercrítico en agua: representación de las Ec. (4) y (5) a (\blacksquare) 323.2 K y (\blacktriangle) 353.1 K. P está dada en MPa, ρ_{CO_2} en kg/m^3 y $C = 1 kg/m^3$.

3.3 Solubilidad de otros FSC en solventes orgánicos

La Ecuación (4) o la Ecuación (5) fueron aplicadas para correlacionar la solubilidad de metano, etano, propano y etileno en diferentes sustancias líquidas. La Tabla 3 presenta los datos de solubilidad experimentales usados [216-221], el tipo de ecuación empleada y los valores de R^2 obtenidos.

Tabla 3. Coeficientes de regresión (R^2) obtenidos en la correlación de las solubilidades experimentales de varios FSC en diferentes sustancias líquidas usando la Ec. (4) o Ec. (5).

FSC	sustancia	T / K	P rango / MPa	X_{FSC} rango	N_{exp}	ecuación empleada	R^2
metano [216]	n-hexano	310.9	3.0 - 20	0.15 - 0.76	10	(4)	0.997
		344.3	3.0 - 20	0.13 - 0.70	8	(4)	0.997
		377.6	3.0 - 18	0.12 - 0.68	8	(4)	0.998
		410.9	3.0 - 15	0.10 - 0.60	7	(4)	0.997
		444.3	2.5 - 11	0.03 - 0.42	6	(4)	0.969
metano [217]	Benceno	420.1	2.0 - 24	0.03 - 0.50	7	(4)	0.997
		461.7	3.0 - 16	0.03 - 0.32	5	(4)	0.998
		501.0	5.0 - 14	0.06 - 0.32	6	(4)	0.998
metano [217]	decano	423.2	3.0 - 7.0	0.11 - 0.23	5	(4)	0.999
		542.6	3.0 - 15	0.09 - 0.67	5	(4)	0.998
		563.1	3.0 - 11	0.09 - 0.47	6	(4)	0.999
		582.9	3.0 - 9	0.09 - 0.40	5	(4)	0.998
etano [218]	ciclohexanol	333.2	1.0 - 19	0.06 - 0.71	10	(5)	0.978
		393.2	1.0 - 19	0.04 - 0.60	10	(5)	0.988
		453.2	1.0 - 19	0.02 - 0.57	10	(5)	0.979
etano [219]	etilacetato	298.2	1.2 - 3.3	0.25 - 0.78	10	(4)	0.992
propano [220]	etanol	325.1	0.9 - 1.8	0.17 - 0.88	5	(4)	0.974
		350.1	1.4 - 2.9	0.16 - 0.86	5	(4)	0.986
		375.1	2.0 - 4.4	0.17 - 0.84	5	(4)	0.995
propano [221]	decano	353.0	1.2 - 2.7	0.29 - 0.94	8	(5)	0.992
		377.0	0.9 - 4.3	0.47 - 0.94	13	(5)	0.986
etileno [219]	etilacetato	298.2	1.2 - 5.6	0.23 - 0.90	15	(4)	0.999

La Figura 7 presenta algunos datos seleccionados reportados en la Tabla 3. Como puede observarse en la figura, el comportamiento lineal entre $\ln(X_{SCF})$ y $\ln(\rho_{SCF})$ dado por la Ecuación (4) ha sido verificado para todas las mezclas binarias con desviaciones positivas a la ley de Henry (es decir, los sistemas binarios metano + hexano, metano + benceno y propano + etanol) mientras que la Ecuación (5) fue

usada con éxito para el sistema etano + ciclohexanol, puesto que este sistema exhibe desviaciones negativas de la ley de Henry.

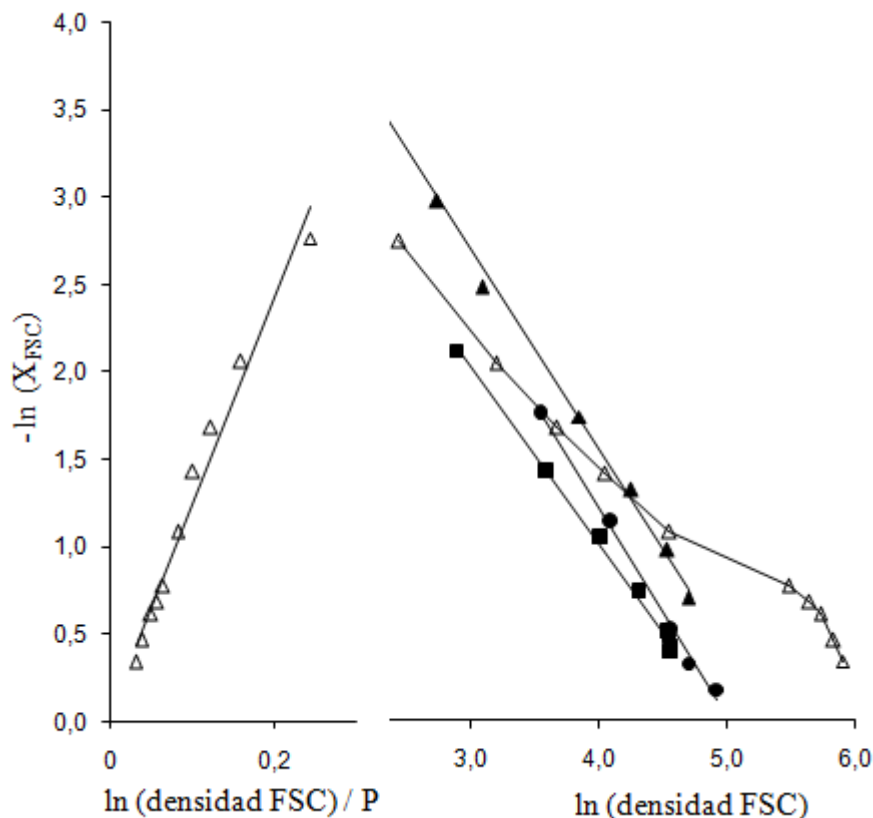


Figura 7. Solubilidad de fluidos supercríticos (metano, etano y propano) en diferentes líquidos orgánicos: representación de la Ec. (4) y Ec. (5) para (\blacktriangle) metano + benceno (420.9 K); (\blacksquare) metano + n-hexano (377.6 K); (\bullet) propano + etano (375.1 K) y (\triangle) etano + ciclohexanol (333.2 K). P está dada en MPa, ρ_{CO_2} en kg/m^3 y $C = 1 \text{ kg/m}^3$.

3.4 Correlación de la solubilidad de CO_2SC en compuestos de interés en la industria alimentaria

Las Tablas 4 a 8 muestran los diferentes sistemas investigados: parafinas de alto peso molecular (Tabla 4), alcoholes de alto peso molecular (Tabla 5), ácidos grasos (Tabla 6), metil ésteres de ácidos grasos (Tabla 7) y etil ésteres de ácidos grasos (Tabla 8). En las tablas también se muestra los datos de solubilidad experimental

empleados [43, 45, 47, 208-213, 222-228], los valores de las constantes A^* y B^* obtenidos y los valores de R^2 obtenidos del proceso de regresión.

Como se observa en las tablas los valores de R^2 obtenidos cuando se emplea la Ecuación (5) para correlacionar la solubilidad de CO_2 en alcanos y alcoholes de alto peso molecular fueron superiores a 0.97. La Figura 8 describe la calidad de la regresión lograda para algunos n -alcanos seleccionados.

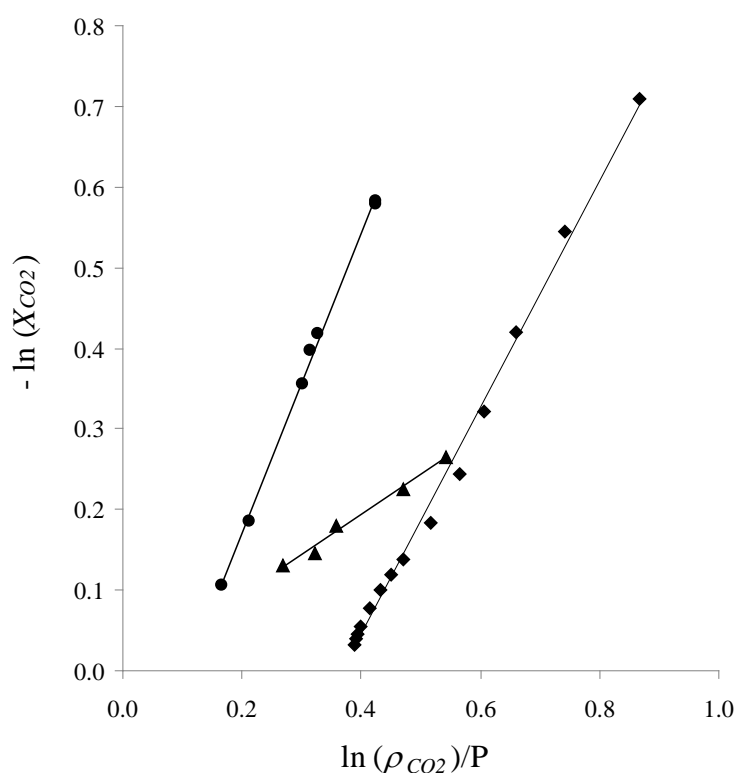


Figura 8. Correlación lineal entre $\ln(X_{\text{CO}_2})$ y $\ln(\rho_{\text{CO}_2})/P$ (Ec. 5) para mezclas binarias de CO_2 con n -alcanos de alto peso molecular. (■) n -hexadecano [153], 323.15 K; (▲) eicosano [154], 339.1 K; (●) tetracosano [171], 423.2 K.

También fueron obtenidos altos coeficientes de regresión lineal en el caso de la familia de los ácidos grasos (ver Tabla 6) y alquil ésteres de ácidos grasos (Tablas 7 y 8). Como ejemplo, la Figura 9 muestra el comportamiento lineal obtenido entre

$\ln(X_{CO_2})$ vs. $\ln(\rho_{CO_2})/P$ para algunas mezclas binarias de metil ésteres de ácidos grasos y CO_2 . En general, valores más bajos de R^2 se obtuvieron cuando en el proceso de regresión no se unieron los datos de solubilidad reportados por diferentes autores. Por ejemplo, la solubilidad de CO_2 en metiloleato a 333 K fue correlacionada obteniendo valores de R^2 de 0.954, 0.997 y 0.967 cuando se consideran separadamente los datos reportados, respectivamente, por Zou et al. [223], Yu et al. [45] y Chang et al. [226]. En cambio, cuando las tres fuentes de datos experimentales se consideran simultáneamente, el R^2 obtenido fue un tanto menor (0.920). Resultados similares fueron obtenidos para otros sistemas estudiados (ver Tablas 6 a 8). Estas discrepancias son razonables, debido a los diferentes equipos empleados en las determinaciones experimentales, la pureza de las sustancias utilizadas, etc., lo que puede producir diferencias sistemáticas entre los datos reportados.

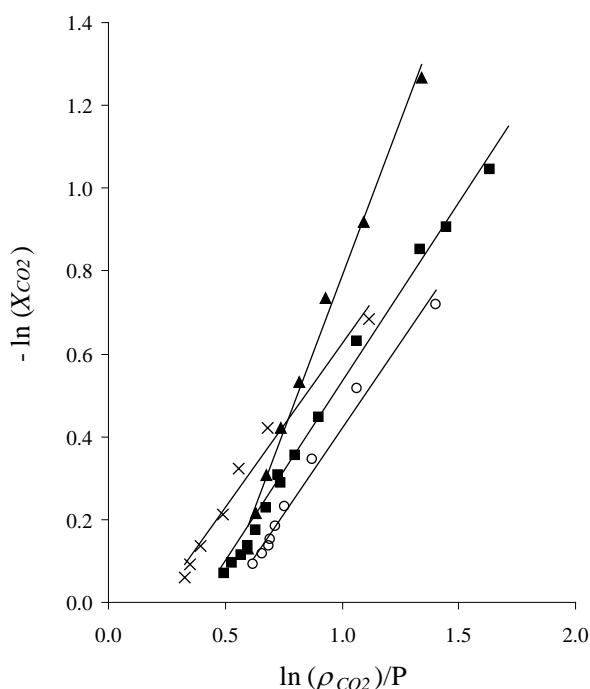


Figura 9. Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) para mezclas binarias de CO_2 con metil ésteres de ácidos grasos. (■) metil palmitato [213], 323.15 K; (▲) metil laureato [224], 323 K; (○) metil oleato [226], 333 K; (×) metil linoleato [223], 333 K.

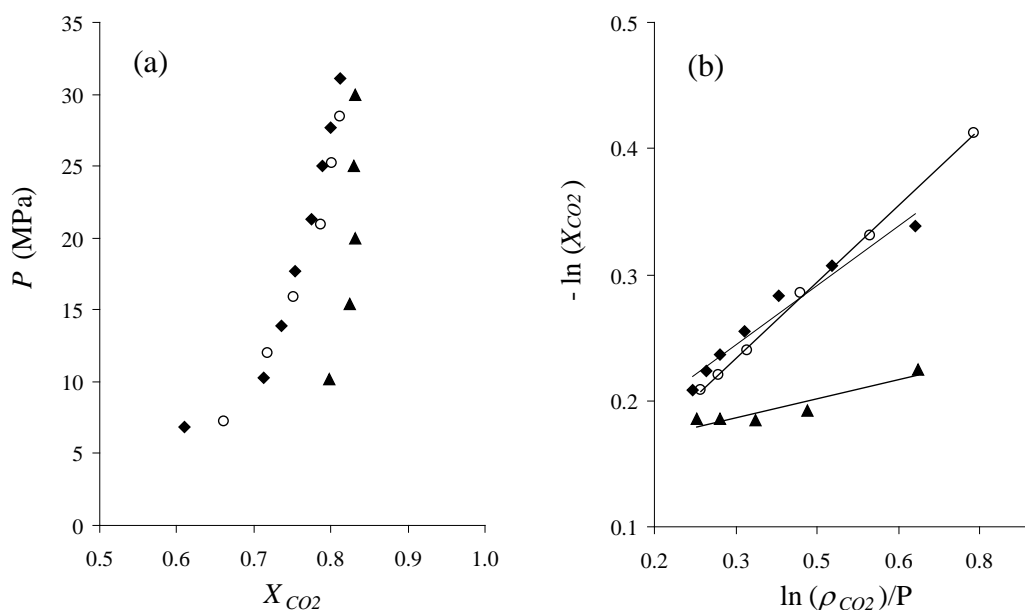


Figura 10. Solubilidad de CO_2 en ácido oleico a 313 K. (a) Comparación entre los datos reportados por diferentes autores: (●) Zou et al. [223]; (▲) Bharath et al. [43]; (◆) Yu et al. [45]. (b) Correlación lineal entre $\ln(X_{CO_2})$ y $\ln(\rho_{CO_2})/P$ (Ec. 5) obtenidos considerando separadamente cada conjunto de datos.

Otro ejemplo es el caso de la mezcla CO_2 + ácido oleico a 313 K. Los valores de R^2 obtenidos considerando separadamente las diferentes fuentes de datos [43, 45, 223] fueron razonablemente satisfactorios, pero cuando todos los datos se utilizan simultáneamente la regresión resultó bastante menor ($R^2 = 0.826$). La Figura 10 muestra que este resultado puede ser atribuido a la gran discrepancia existente entre los datos experimentales reportados a 313 K y no a un fallo de la Ecuación (5) para correlacionar los datos de solubilidad de CO_2 en ácido oleico. Más aún, como puede verse en la Tabla 6, considerando el mismo sistema (ácido oleico + CO_2) y las mismas fuentes de datos experimentales [43, 45, 223] pero a una temperatura diferente (333 K), los valores de R^2 obtenidos fueron superiores a 0.950 considerando cada fuente de datos de solubilidad por separado o uniendo todos los datos juntos en el proceso de regresión.

Tabla 4. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de CO_2 y n - alcanos de alto peso molecular. R^2 : coeficientes de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .

alcano	T / K	Rango de P /Mpa	X_{CO_2} rango	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2	ref.
hexadecano	313.2	0.69 - 12.25	0.08 - 0.97	15	1.3455	0.6600	0.981	[209]
	323.2	0.69 - 17.00	0.07 - 0.97	16	1.2509	0.4394	0.993	[209]
	333.2	0.69 - 21.73	0.07 - 0.97	12	1.2926	0.3526	0.997	[209]
	343.2	0.69 - 25.82	0.07 - 0.97	17	1.2826	0.2787	0.993	[209]
	462.9	2.00 - 5.08	0.11 - 0.26	4	1.1215	0.4664	0.997	[208]
	663.4	2.08 - 5.07	0.09 - 0.25	4	1.6365	0.2158	0.999	[208]
eicosano	315.9	7.74 - 24.90	0.77 - 0.86	4	0.2521	0.0818	0.978	[210]
	320.6	8.64 - 22.31	0.77 - 0.86	4	0.3142	0.0548	0.979	[210]
	329.6	10.43 - 25.89	0.77 - 0.88	5	0.4287	0.0149	0.975	[210]
	339.1	10.43 - 24.65	0.77 - 0.88	5	0.4999	0.0066	0.989	[210]
	348.3	11.50 - 28.79	0.77 - 0.92	5	0.6435	0.0499	0.978	[210]
tetracosano	357.1	18.50 - 30.16	0.82 - 0.88	5	0.6041	0.0081	0.996	[210]
	423.2	12.28 - 38.48	0.55 - 0.90	7	1.8522	0.1998	0.997	[222]

Tabla 5. Parámetros A^* and B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de alcoholes de alto peso molecular y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .

alcohol	T / K	Rango de P / Mpa	X_{CO_2} rango	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2	ref.
decanol	308.2	2.23 - 7.75	0.16 - 0.58	9	1.3249	0.3257	0.974	[211]
	318.2	2.18 - 10.47	0.15 - 0.65	9	1.3571	0.3119	0.979	[211]
	328.2	2.89 - 15.17	0.18 - 0.71	13	1.5315	0.3136	0.992	[211]
tetradecanol	373.0	1.01 - 5.07	0.06 - 0.27	5	0.8122	0.6789	0.985	[212]
	423.0	1.01 - 5.07	0.06 - 0.25	5	0.8449	0.7559	0.981	[212]
	573.0	1.01 - 5.07	0.05 - 0.21	5	0.9956	0.8824	0.992	[212]
hexadecanol	373.0	1.01 - 5.07	0.06 - 0.30	5	0.8594	0.5280	0.985	[212]
	473.0	1.01 - 5.07	0.05 - 0.24	5	0.9275	0.7731	0.981	[212]
	573.0	1.01 - 5.07	0.04 - 0.20	5	1.0659	0.8316	0.995	[212]
octadecanol	373.0	1.01 - 5.07	0.07 - 0.29	5	0.7781	0.6003	0.991	[212]
	473.0	1.01 - 5.07	0.05 - 0.23	5	0.884	0.8459	0.991	[212]
	573.0	1.01 - 5.07	0.05 - 0.21	5	1.0245	0.8179	0.993	[212]

Tabla 6. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de ácidos grasos + CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dada en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .

ácido graso	T / K	Rango de $P /$ Mpa	X_{CO_2} rango	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2	Ref.
caproico	313.2	2.76 - 5.29	0.31 - 0.91	4	1.2810	0.6652	0.944	[43]
	353.2	2.72 - 15.88	0.17 - 0.87	6	1.5308	0.2808	0.962	[43]
laurico	333.2	2.57 - 24.64	0.24 - 0.88	10	1.0736	0.1496	0.994	[43]
	353.0	5.33 - 27.65	0.35 - 0.89	6	1.5046	0.224	0.997	[43]
palmitico	353.2	15.36 - 30.52	0.64 - 0.80	3	1.2618	0.0573	0.997	[43]
	373.2	13.60 - 30.46	0.57 - 0.80	4	1.5005	0.0654	0.967	[43]
oleico	313.0	7.27 - 28.41	0.66 - 0.81	6	0.4066	0.1111	0.999	[223]
	313.2	10.17 - 30.00	0.79 - 0.83	5	0.0997	0.1566	0.890	[43]
	313.2	3.36 - 31.08	0.36 - 0.81	9	0.7204	0.0069	0.933	[45]
	313.0	3.36 - 31.08	0.66 - 0.96	20	0.6491	0.0088	0.826	[43,45, 223]
	333.0	7.10 - 28.80	0.65 - 0.80	6	0.5066	0.1028	0.964	[223]
	333.2	10.73 - 30.02	0.65 - 0.81	5	0.6408	0.0643	0.994	[43]
	333.2	6.58 - 31.12	0.51 - 0.82	8	0.8145	0.0069	0.955	[45]
	333.2	6.58 - 31.12	0.51 - 0.82	19	0.7681	0.0228	0.950	[43,45, 223]
	353.2	11.06 - 29.34	0.59 - 0.80	5	1.0707	0.0266	0.989	[43]
	313.0	6.40 - 26.50	0.72 - 0.82	6	0.2209	0.1506	0.991	[223]
linoleico	313.0	6.40 - 26.50	0.72 - 0.82	6	0.2209	0.1506	0.991	[223]
	333.0	6.34 - 27.14	0.67 - 0.80	6	0.3361	0.145	0.963	[223]

Tabla 7. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de metil ésteres de ácidos grasos y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dado en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .

metil ésteres de ácidos grasos	T / K	Rango de $P /$ Mpa	X_{CO_2} rango	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2	ref.
estearato	313.2	2.75 - 13.44	0.50 - 0.93	8	0.6529	0.2578	0.976	[213]
	323.2	2.15 - 16.32	0.45 - 0.93	9	0.5894	0.1346	0.943	[213]
	333.2	5.74 - 17.31	0.57 - 0.90	4	0.9681	0.2596	0.997	[213]
	343.2	6.18 - 19.73	0.53 - 0.90	6	1.1349	0.2666	0.995	[213]
laureato	313.0	3.00 - 8.00	0.42 - 0.79	6	1.0312	0.5099	0.970	[224]
	323.0	3.00 - 10.00	0.28 - 0.88	8	1.4937	0.7065	0.992	[224]
	333.0	2.00 - 12.00	0.15 - 0.87	11	1.3275	0.4745	0.993	[224]
miristato	313.2	2.26 - 9.17	0.32 - 0.94	8	1.0532	0.5913	0.983	[213]
	313.0	1.07 - 8.01	0.10 - 0.76	9	0.9759	0.3345	0.992	[225]
	313.0	1.07 - 9.17	0.10 - 0.94	17	1.0607	0.5175	0.972	[213,225]
	323.0	2.21 - 11.65	0.34 - 0.92	7	0.8796	0.345	0.983	[213]
palmitato	323.0	0.88 - 9.00	0.14 - 0.94	13	0.7517	0.2906	0.989	[225]
	323.0	0.88 - 11.65	0.14 - 0.94	20	0.7577	0.2783	0.982	[213,225]
	313.2	2.48 - 11.10	0.40 - 0.95	12	0.9019	0.4496	0.980	[213]
	313.0	1.22 - 10.00	0.19 - 0.91	11	0.8018	0.3526	0.989	[225]
	313.0	1.22 - 11.10	0.19 - 0.95	23	0.8264	0.3816	0.985	[213,225]
	323.0	2.12 - 13.49	0.33 - 0.92	7	0.8286	0.2787	0.984	[213]
	323.0	1.06 - 13.00	0.21 - 0.93	15	0.7162	0.2293	0.966	[225]
	323.0	1.06 - 13.49	0.21 - 0.93	22	0.7314	0.2294	0.964	[213,225]
	333.2	2.53 - 15.90	0.36 - 0.91	11	0.8879	0.2491	0.984	[213]
	333.0	3.17 - 13.00	0.44 - 0.85	10	0.8022	0.1672	0.978	[225]
oleato	333.0	2.53 - 15.90	0.36 - 0.91	21	0.8635	0.2236	0.979	[213,225]
	343.0	1.95 - 18.29	0.26 - 0.91	10	0.9045	0.167	0.978	[213]
	313.0	2.86 - 12.51	0.48 - 0.94	12	0.8102	0.3919	0.984	[226]
	313.0	2.91 - 10.77	0.42 - 0.89	4	0.9405	0.4382	0.996	[45]
	313.0	4.65 - 13.37	0.60 - 0.94	6	0.9358	0.4212	0.960	[223]
	313.0	2.86 - 13.37	0.42 - 0.94	22	0.8724	0.4107	0.961	[223,45,226]
	333.0	5.62 - 18.03	0.60 - 0.94	13	0.8738	0.281	0.967	[226]
	333.0	7.36 - 13.69	0.64 - 0.84	4	1.1303	0.3556	0.997	[45]
	333.0	4.05 - 18.96	0.53 - 0.92	7	0.7985	0.1632	0.954	[223]
	333.0	4.05 - 18.96	0.53 - 0.94	24	0.9027	0.2647	0.920	[223,45,226]
linoleato	313.0	2.86 - 11.82	0.52 - 0.94	12	0.7432	0.3574	0.978	[225]
	313.0	4.36 - 13.10	0.59 - 0.95	6	0.9009	0.4029	0.968	[223]
	313.0	2.82 - 13.10	0.52 - 0.95	18	0.7561	0.3443	0.930	[223,225]
	333.0	5.62 - 18.03	0.61 - 0.95	14	0.8694	0.2827	0.970	[225]
	333.0	3.81 - 20.29	0.50 - 0.94	7	0.7888	0.1652	0.975	[223]
	333.0	3.81 - 20.29	0.50 - 0.95	21	0.8417	0.244	0.927	[223,225]

Tabla 8. Parámetros A^* y B^* de la Ec. (5) para diferentes mezclas binarias de etil ésteres de ácidos grasos y CO_2 . R^2 : coeficiente de regresión lineal. P está dado en MPa y ρ_{CO_2} en kg/m^3 .

etil ésteres de ácidos grasos	T / K	P range / Mpa	X_{CO_2} range	N_{exp}	$-A^*$	B^*	R^2	ref.
caproato	308.2	1.70 - 6.46	0.28 - 0.85	8	0.8923	0.4966	0.988	[227]
	318.2	1.70 - 7.82	0.23 - 0.85	10	0.9894	0.4472	0.985	[227]
	328.2	1.73 - 9.22	0.20 - 0.84	12	1.0358	0.3862	0.986	[227]
caprilato	308.2	1.75 - 7.17	0.27 - 0.89	9	0.9297	0.5128	0.984	[227]
	318.2	1.69 - 7.82	0.24 - 0.80	10	0.9236	0.3672	0.987	[227]
	328.2	1.69 - 9.21	0.20 - 0.81	12	0.9907	0.3258	0.987	[227]
caprato	308.2	1.66 - 7.10	0.25 - 0.84	9	0.9151	0.4528	0.979	[227]
	318.2	1.69 - 7.89	0.22 - 0.77	10	0.9295	0.3301	0.988	[227]
	328.2	1.69 - 9.21	0.20 - 0.77	11	0.9633	0.2587	0.985	[227]
estearato	313.2	2.84 - 13.22	0.45 - 0.91	9	0.8011	0.3322	0.975	[47]
	323.2	2.70 - 15.94	0.45 - 0.90	9	0.6837	0.1702	0.981	[47]
	333.2	3.50 - 18.26	0.44 - 0.91	10	0.8839	0.2290	0.999	[47]
oleato	313.2	2.98 - 12.50	0.52 - 0.91	9	0.7226	0.2959	0.961	[47]
	323.2	2.08 - 15.95	0.36 - 0.92	13	0.7311	0.2084	0.979	[47]
	333.2	3.14 - 18.62	0.39 - 0.96	15	0.9432	0.2580	0.993	[47]
linoleato	313.2	2.00 - 12.09	0.35 - 0.94	8	0.7816	0.3455	0.986	[47]
	323.2	1.97 - 15.28	0.31 - 0.91	12	0.7964	0.2509	0.991	[47]
	333.2	2.03 - 16.97	0.29 - 0.90	13	0.8390	0.2051	0.988	[47]
EPA	303.1	6.00 - 11.80	0.75 - 0.90	5	0.5286	0.2103	0.855	[228]
	313.1	4.24 - 15.27	0.59 - 0.94	13	0.7339	0.2846	0.968	[226]
	313.1	3.04 - 14.87	0.54 - 0.92	10	0.6156	0.2048	0.971	[47]
	313.1	6.50 - 13.90	0.75 - 0.90	5	0.5628	0.1637	0.974	[228]
	313.1	3.04 - 15.27	0.54 - 0.94	28	0.6520	0.2291	0.961	[226,47,228]
	323.1	2.87 - 16.90	0.53 - 0.91	12	0.5627	0.1240	0.969	[47]
	323.1	8.00 - 16.50	0.75 - 0.90	5	0.6238	0.1449	0.961	[228]
	323.1	2.87 - 16.90	0.53 - 0.91	17	0.5621	0.1203	0.967	[47,228]
	333.1	2.86 - 20.79	0.28 - 0.93	14	1.0598	0.3269	0.968	[226]
	333.1	5.17 - 19.04	0.61 - 0.89	12	0.6932	0.1429	0.987	[47]
	333.1	9.00 - 18.90	0.75 - 0.90	4	0.7310	0.1617	0.996	[177]
	333.1	2.86 - 20.79	0.28 - 0.93	30	0.9883	0.2893	0.950	[226,47,228]
	343.1	10.20 - 21.20	0.75 - 0.90	5	0.7335	0.1183	0.965	[228]
	353.1	14.10 - 23.20	0.79 - 0.90	4	0.7899	0.1116	0.936	[228]
DHA	313.1	4.24 - 18.03	0.53 - 0.94	13	0.7454	0.2732	0.881	[226]
	313.1	1.87 - 16.85	0.48 - 0.90	12	0.4432	0.1038	0.984	[47]
	313.1	4.70 - 17.50	0.64 - 0.95	6	0.6181	0.1917	0.992	[228]
	313.1	1.87 - 18.03	0.48 - 0.95	31	0.5126	0.1415	0.892	[226,47,228]
	323.1	2.29 - 17.38	0.55 - 0.89	12	0.3850	0.0174	0.966	[47]
	323.1	5.50 - 20.00	0.64 - 0.95	7	0.6906	0.1745	0.993	[228]
	323.1	2.29 - 20.00	0.55 - 0.95	19	0.4317	0.0472	0.920	[47,228]
	333.1	7.00 - 23.54	0.67 - 0.94	13	0.6659	0.1283	0.977	[226]
	333.1	2.79 - 19.22	0.48 - 0.88	8	0.5746	0.0688	0.993	[47]
	333.1	2.79 - 23.54	0.48 - 0.94	21	0.6038	0.0949	0.984	[226,47]

4. Comparación de las correlaciones semi-empíricas dependientes de la densidad con ecuaciones de estado

La Ecuación (5) fue aplicada para calcular la composición de la fase líquida de varias mezclas binarias de n-alcanos de alto peso molecular y CO₂. La Tabla 9 muestra las desviaciones absolutas promedio ($DAP = (100/N_{\text{exp}}) \sum |x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{cal}}| / x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$) que resultaron en el cálculo de las fracciones molares de CO₂. Con el objetivo de establecer una comparación, también se muestran en la tabla los valores de *DAP* obtenidos por Sato et al. [222] al aplicar la ecuación de estado PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) y SRK (Soave-Redlich-Kwong) con dos diferentes reglas de mezclado (MHV1 y MR1). El conocimiento detallado de estos modelos no es relevante para establecer la comparación, y están descritos en el trabajo de Sato et al. [222]. Como puede deducirse de la Tabla 9, de todas las ecuaciones de estado aplicadas la mejor predicción fue obtenida con el modelo SRK-MR1. Por otra parte, la aplicación de la correlación semi-empírica dependiente de la densidad desarrollada en esta tesis (Ec. (5)) resultó en valores más bajos de *DAP* que los de la ecuación SRK-MR1, incluso cuando el modelo es aplicado en forma correlativa.

La correlación semi-empírica dependiente de la densidad dada por la Ecuación (5) también se comparó con el modelo GC-EoS para calcular la solubilidad de CO₂/SC en diferentes sustancias de alto peso molecular. Para aplicar la Ecuación (5), los parámetros *A** y *B** empleados son los obtenidos en este trabajo y están dados en las tablas correspondientes. Con respecto al modelo GC-EoS, los parámetros grupales fueron obtenidos de la literatura²⁵ y la temperatura crítica (*T_c*), presión crítica (*P_c*) y diámetro de crítico de esfera dura (*d_c*) de las sustancias estudiadas están dados en la Tabla 10. Cabe hacer notar que *d_c* fue optimizado para minimizar las desviaciones absolutas promedio ($DAP\% = (100/N_{\text{exp}}) \sum |x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{cal}}| / x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$) entre las fracciones molares de CO₂ experimentales y calculadas. De esta forma, la mejor correlación del modelo GC-EoS se comparó con la Ecuación (5).

Tabla 9. Comparación entre de las desviaciones absolutas promedio (DAP) obtenido en el cálculo de la solubilidad de CO₂ (fracciones molares) en n-alcános líquidos de alto peso molecular usando la correlación dependiente de la densidad desarrollada en esta tesis (Ec. (5)) y modelos basados en ecuaciones de estado.

n-alcáno	Predicción ^a				Correlación		
	PSRK	SRK-MHV1	SRK-MR1	Ec. (5)	T / K	SRK-MR1	Ec. (5)
eicosano	18.7	20.5	2.30	1.84	323.2	1.94	3.29
					373.2	2.42	0.02
					423.2	2.43	1.48
					473.2	2.71	1.95
docosano	21.3	21.0	2.40	1.16	323.2	1.40	0.75
					373.2	2.06	0.78
					423.2	1.90	1.22
					473.2	2.22	1.67
tetracosano	24.5	24.0	2.07	1.03	373.2	2.82	1.34
					423.2	1.89	0.80
					473.2	1.55	0.94
octacosano	28.6	28.9	2.24	0.57	373.2	2.03	0.69
					423.2	2.09	0.48
total	23.3	23.6	2.33	1.25		2.25	1.25

^a Los valores de DAP corresponden al total de datos reportados para todas las isotermas.

Tabla 10. Parámetros de los componentes puros empleados en el cálculo de GC-EoS.

	T_c (K)	P_c (MPa)	d_c (cm/mol)	Ref. para los valores de T_c y P_c
hexadecano	720.6	1.42	7.174	[210]
eicosano	768.0	1.16	8.072	[210]
decanol	687.0	2.22	5.995	[211]
hexadecanol	724.2	1.57	7.186	[212]
ácido oleico	781.0	1.37	8.056	[229]
metilmiristato	707.9	14.2	7.273	[229]
metiloleato	767.0	10.5	7.969	[229]
etiloleato	784.2	1.05	8.049	[229]

La Tabla 11 muestra los valores de *DAP* obtenidos. Como puede deducirse de la tabla, la Ecuación (5) resulta en *DAP* más bajos (o del mismo orden de magnitud) que aquellos obtenidos aplicando el modelo GC-EoS en forma correlativa.

Tabla 11. Comparación entre las desviaciones absolutas promedio (*DAP*%) obtenidas en el cálculo de solubilidad de CO_2 (fracciones molares) en sustancias líquidas de alto peso molecular usando la (Ec. 5) o el modelo GC-EoS.

	Correlación GC-EoS	Correlación Ec. (5)	Ref. de los datos experimentales
hexadecano	6.96	2.30	[208,209]
eicosano	1.98	2.73	[210]
decanol	9.63	4.63	[211]
hexadecanol	14.66	5.65	[212]
ácido oleico	1.97	2.06	[43]
metilmiristato	11.12	6.16	[213,225]
metiloleato	4.22	3.71	[45,223,226]
etiloleato	2.94	2.30	[47]

Combinando la ecuación de Chrastil con las correlaciones semi-empíricas desarrolladas en este trabajo (Ecuaciones (4) y (5)) es posible calcular el equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias que contienen fluidos supercríticos evitando el uso de ecuaciones de estado.

Como ejemplo, se realizaron los cálculos para la mezcla binaria etiloleato + CO_2 a dos temperaturas diferentes (*Figura 11*). Los parámetros k' y b' de la ecuación de Chrastil (Ecuación (2)) fueron obtenidos de Güçlü-Üstündag y Temelli [99]. Los parámetros A^* y B^* de la Ecuación (5), fueron obtenidos por regresión lineal en este trabajo y se muestran en la Tabla 8. Las desviaciones absolutas promedio (*DAP*) obtenidas en las composiciones de las fases líquida y vapor se compararon con las calculadas utilizando el modelo termodinámico GC-EoS [29] en

modo predictivo. Los valores de *DAP* obtenidos en el cálculo de la fracción en peso del CO_2 en la fase líquida rica en etiloleato fueron, respectivamente, 7.2% con la Ecuación (5) y 13.3% usando el modelo GC-EoS. Con respecto a la fase vapor, *DRP* para la fracción en peso del etiloleato en la fase rica en CO_2 supercrítico fue de 23.7% usando la ecuación de Chrastil y 24.7% usando el modelo GC-EoS. La Figura 11 representa la calidad del cálculo lograda con ambas aproximaciones.

Obviamente, estas ecuaciones semi-empíricas no están a la altura de los modelos basados en ecuaciones de estado (los que resuelven el criterio de isofugacidad de Gibbs para mezclas multicomponentes y multifásicas), pero brindan un método simple y preciso para calcular solubilidades, evitando el uso de modelos termodinámicos, los que no siempre son accesibles.

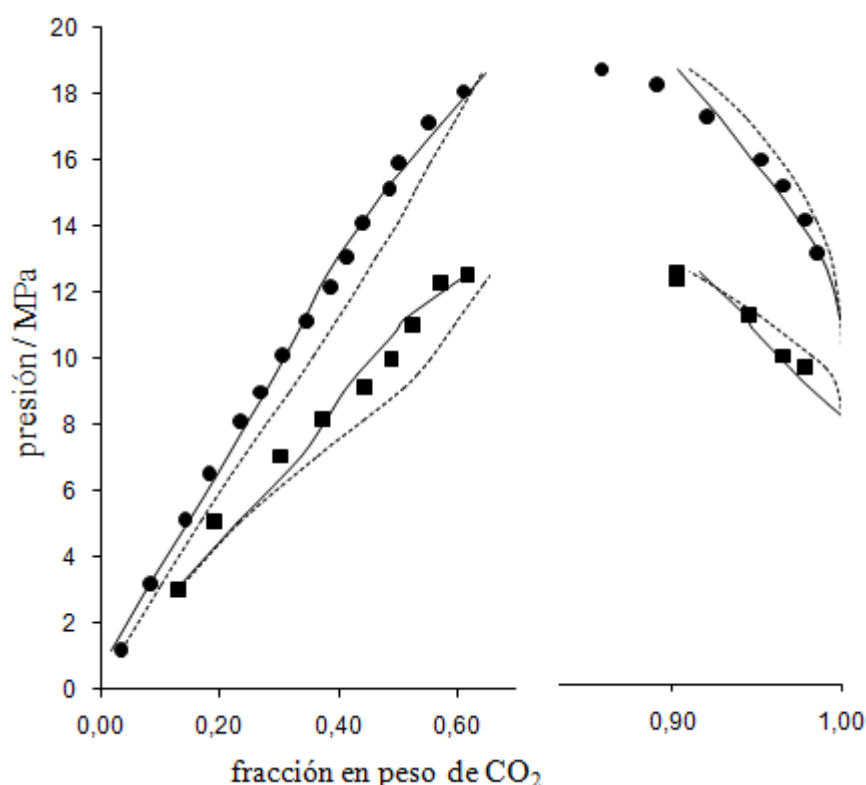


Figura 11. Diagrama de fases *P*-*x*-*y* para la mezcla CO_2 + etiloleato. Datos experimentales [37]: (■) 313 K y (●) 333 K. Líneas sólidas: valores obtenidos usando la ecuación de Chrastil (Ec. 2) para la solubilidad de etiloleato en CO_2 y la correlación desarrollada en este trabajo (Ec. 5) para la solubilidad de CO_2 en etiloleato. Líneas continuas: predicción de la GC-EoS.

Capítulo VI: Conclusiones

Conclusiones

Las conclusiones que se derivan del trabajo realizado pueden dividirse en tres categorías:

- (i) las referidas a los nuevos datos experimentales obtenidos
- (ii) las asociadas a la aplicación de modelos termodinámicos para representar los datos
- (iii) el desarrollo de nuevos enfoques teórico-empíricos para representar el equilibrio entre fases en sistemas con CO₂ supercrítico.

(i) Nuevos datos experimentales obtenidos relativos al equilibrio entre fases de compuestos alimentarios y solventes verdes (CO₂ supercrítico y etil lactato líquido):

- Se midieron las composiciones en equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria Escualeno + CO₂ en un amplio rango de presiones (10 a 35 MPa) y temperaturas (313, 323 y 333 K). Estos datos contribuyen a explicar las discrepancias existentes entre datos previos de la literatura (Brunner et al., 2009; Catchpole et al., 1997, 1998) mostrando mayor similitud con las mediciones reportadas por Brunner et al. (2009).

- Se han obtenido experimentalmente datos de equilibrio entre fases de la mezcla Aceite de girasol + Etanol + CO₂ a alta presión. Si bien existen datos sobre solubilidades de aceites en CO₂ con etanol como cosolvente, el diagrama pseudo-ternario completo, representando las regiones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido, se presenta por primera vez en este trabajo.

Se han determinado las correspondientes líneas de unión y la envolvente de fases de cada una de las regiones, y se ha verificado por observación visual, y por muestreo, la existencia de una región homogénea. Esta región de fase homogénea es la que

proporciona las mejores condiciones de operación para llevar a cabo reacciones enzimáticas de etanolisis del aceite.

- La solubilidad de una mezcla de glicéridos (51.9 % de monooleín, 34.0 % de diglicéridos y 14.1 % p/p de triglicéridos) en CO_2SC fue medida experimentalmente, así como la composición de las fases líquida y supercrítica en equilibrio.

La purificación de monooleín de esta mezcla se estudió sobre la base de los coeficientes de partición triglicéridos/monooleín y diglicéridos/monooleín, calculados a partir de los datos experimentales. Así, se concluye la factibilidad de extraer los triglicéridos de la mezcla utilizando CO_2SC , mientras que la remoción de diglicéridos no es fácilmente realizable (coeficientes de partición diglicéridos/monooleín muy cercanos a la unidad).

- El equilibrio entre fases de CO_2 con bebidas alcohólicas y con mezclas etanol + agua fue medido para analizar el efecto de la temperatura y la presión (T , P) en los procesos de desalcoholización supercrítica. Se demuestra que la envolvente de fase y las pendientes de las líneas de unión del diagrama ternario CO_2 + Etanol + Agua dependen de la densidad del CO_2 y así, diferentes condiciones de equilibrio (T , P) que tienen la misma densidad resultaron en composiciones de equilibrio muy similares. Este análisis respalda sobre fundamentos termodinámicos frases bien conocidas de la literatura, tales como “el poder solvente de un FSC depende de su densidad”.

- A presión ambiente, se determinó experimentalmente las temperaturas de transición para las mezclas binarias Aceite de oliva + Lactato de etilo y Escualeno + Lactato de etilo, así como la mezcla ternaria Escualeno + Aceite de oliva + Lactato de etilo. Estas mediciones permitieron delimitar la región de miscibilidad líquida parcial, y obtener los correspondientes diagramas de fases temperatura vs. composición de lactato de etilo.

Sobre la base del análisis del equilibrio entre fases del sistema ternario, se demostró que es factible, utilizando lactato de etilo como agente de extracción, la recuperación selectiva de escualeno a partir de mezclas triglicéridos + escualeno. Se obtuvo una selectividad de 3.5 a temperatura ambiente y con una relación lactato de etilo / triglicéridos:escualeno (30:70) cercana a 10.

Los resultados obtenidos de este estudio demuestran la viabilidad de un proceso de extracción líquido-líquido en contracorriente, para purificar escualeno a partir de destilados desodorizados de aceite de oliva.

(ii) Representación de los datos experimentales obtenidos utilizando el modelo termodinámico GC-EoS:

- Los parámetros del modelo de contribuciones grupales GC-EoS se revisaron y reajustaron, para adaptar el modelo a la simulación de procesos de extracción y fraccionamiento con CO₂ supercrítico de materias primas de origen lipídico (mono-, di- y triglicéridos). Asimismo, se determinaron por primera vez los parámetros para las interacciones alcohol-éster y alcohol-triglicérido, con el objeto de validar el modelo para simular los procesos con CO₂SC de lípidos que utilizan también etanol. Así, se logró una representación satisfactoria del equilibrio líquido + fase supercrítica de mezclas binarias y multicomponentes de lípidos + CO₂ + etanol, aunque no ha sido posible representar el equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor con un mismo conjunto de parámetros.

Además, se destaca una adecuada representación de la solubilidad de mono-, di- y triglicéridos, puesto que el modelo (a través de sus interacciones energéticas grupales y su contribución repulsiva molecular) es capaz de predecir el efecto de la longitud de las cadenas ácidas unidas a mono-, di- y triglicéridos.

- Los parámetros del modelo GC-EoS fueron revisados con el objetivo de lograr una representación más precisa del comportamiento del equilibrio entre fases vinculado a los procesos de eliminación del etanol de soluciones acuosas utilizando CO₂SC.

El modelo se aplicó para simular la desalcoholización con CO₂SC en columna rellena en contracorriente de varias bebidas alcohólicas (cidra, whisky y vino) obteniéndose un acuerdo satisfactorio con datos reportados en la literatura.

Como se esperaba, de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio entre fases, la extracción a distintas condiciones (T , P) pero con una misma densidad de CO₂ produce la misma eliminación de etanol. Por lo tanto, a una dada densidad de CO₂, el contenido de etanol en el producto puede ser controlado ajustando la relación entre el flujo de disolvente y el flujo de bebida alcohólica, alimentados a la columna de extracción.

El modelo se utilizó para predecir a 313 K las condiciones de operación (presión y relación CO₂/bebida) para lograr un contenido de etanol en el vino (con 10% vol. de etanol) menor que 1%. Las predicciones del modelo fueron validadas mediante ensayos experimentales, los que ciertamente demuestran la efectividad del modelo en el diseño de procesos supercríticos de desalcoholización.

(iii) Desarrollo de nuevas ecuaciones semi-empíricas para representar la solubilidad de fluidos supercríticos en líquidos orgánicos:

- La correlación semi-empírica de Chrastil, ampliamente utilizada en la literatura, establece que la solubilidad isotérmica de un soluto en un fluido supercrítico depende exclusivamente de la densidad del fluido supercrítico puro (ρ_{FSC}). En este trabajo se ha demostrado que este efecto dominante de ρ_{FSC} sobre la solubilidad del soluto en el fluido supercrítico, también se aplica sobre la solubilidad del fluido supercrítico en líquidos orgánicos.

- Se desarrollaron dos correlaciones semi-empíricas, dependientes de la densidad, para calcular la solubilidad de CO₂SC en líquidos orgánicos. Con estas ecuaciones se logró correlacionar con alta precisión (coeficientes de regresión mayores a 0.87) la solubilidad del CO₂SC en 26 líquidos de alto peso molecular, incluyendo *n*-alcanos, *n*-alcoholes, ácidos grasos y alquil de ésteres de ácidos grasos. Las

conclusiones obtenidas se extendieron a otros fluidos supercríticos (metano, etano y propano) con excelentes resultados.

- Combinando estas nuevas correlaciones con la ecuación de Chrastil, fue posible obtener el diagrama de fase P - x - y del sistema binario CO_2 + compuesto alimentario (etiloleato), conociendo únicamente ρ_{FSC} y evitando así el uso de modelos basados en ecuaciones de estado.

Obviamente, estas ecuaciones tipo Chrastil no podrán nunca remplazar los modelos basados en ecuaciones de estado (los que resuelven el criterio de isofugacidad de Gibbs para mezclas multicomponentes y multifásicas), pero proporcionan una herramienta simple, rápida y precisa para calcular solubilidades, evitando el uso de modelos termodinámicos que no siempre están disponibles o son comprensibles para quienes trabajan en procesos de extracción con fluidos supercríticos.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- [1]. Reglero G. “Alimentos funcionales: productos cárnicos.” Publicaciones Instituto Danone, 2006.
- [2]. Lack, E., Seidlitz, H. Commercial Scale Decaffeination of Coffee and Tea using Supercritical CO₂; in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, King, M.B. and Bott, T.R. (Eds.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1993, Chapter 5.
- [3]. Sato M., Goto M., Hirose T. Supercritical fluid extraction on semibatch mode for the removal of terpene in citrus oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1906.
- [4]. Reverchon E., Marciano A., Poletto M. Fractionation of peel oil key mixture by supercritical CO₂ in a continuous tower, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4940.
- [5]. Budich, M., Heilig, T., Wesse, T., Leibkühler, V., Brunner, G. Countercurrent Deterpenation of Citrus Oils with Supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids* 1999, 14, 105-114.
- [6]. Sahenaa F., Zaidul I.S.M., S. Jinapa, A.A. Karimb, K.A. Abbasa, N.A.N. Norulainic and A.K.M. Omarb. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review. *Journal of Food Engineering* (2009) 95, 240-253.
- [7]. Castera, A. Production of Low-Fat and Low-Cholesterol Foodstuffs or Biological Products by Supercritical CO₂ Extraction: Process and Applications; in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Rizvi, S.S.H. (Ed.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1994, Chapter 15.
- [8]. Herrero, M., Cifuentes, A., Ibañez, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae A review. *Food Chemistry* 98 (2006). 136–148.

- [9]. Medina I. and Martínez J.L. Dealcoholisation of Cider by Supercritical Extraction with Carbon Dioxide. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68 (1997) 14-18.
- [10]. Gamse T., Rogler I. and Marr R. Supercritical CO₂ Extraction for Utilisation of Excess Wine of Poor Quality. *Journal Supercritical Fluids.* 14 (1999) 123-128.
- [11]. Ruiz Rodriguez, A., Fornari, T., Hernández, E.J., Señorans, F.J., Reglero, G. Thermodynamic modeling of dealcoholization of beverages using supercritical CO₂: application to wine samples. *J. of Supercritical Fluids.* 52 (2010) 183-188.
- [12]. Mesiano, A.J., Beckman, E.J., Russell, A.J. Supercritical Biocatalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 623.
- [13]. Jessop P., Leitner W. *Chemical synthesis using supercritical fluids.* Wiley-VCH (Weinheim, Germany) 1999.
- [14]. Matsuda T., Watanabe K., Harada T., Nakamura K. Enzymatic reactions in supercritical CO₂: carboxylation, asymmetric reduction and esterification. *Catal. Today* 2004, **96**, 103-111.
- [15]. Walsh, J. M., Ikonomou, G. D., Donohue, M. D. Supercritical phase behavior: the entrainer effect, *Fluid Phase Equilibria*, 33, pp. 295-314, 1987.
- [16]. Ishida, B. K., and Mary H. Chapman. Carotenoid Extraction from Plants Using a Novel, Environmentally Friendly Solvent. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57 (3), 1051-1059.
- [17]. Tombokan, X. C., Remil M. Aguda, David A. Danehower. Peter K. Kilpatrick, Ruben G. Carbonell. Three-component phase behavior of the sclareol–ethyl lactate–carbon dioxide system for GAS applications. *J. of Supercritical Fluids* 45 (2008) 146-155.
- [18]. Fornari, T. “Revision and Summary of the Group Contribution Equation of State Parameter Table: Application to Edible Oil Constituents”. *Fluid Phase Equilibria*, Vol 262 / 1-2 (2007) 187-209.

- [19]. Fornari, T., Cháfer A., Stateva R.P. and Reglero G. "A New Development in the Application of the Group Contribution Associating Equation of State To Model Solid Solubilities of Phenolic Compounds in SC-CO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44 (2005) 8147-8156.
- [20]. Fornari, T., Vázquez L., Torres C.F., Ibáñez E., Señoráns F.J. and Reglero G. "Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: experimental and thermodynamic modeling". *The Journal of Supercritical Fluids* 45 (2008) 206-212.
- [21]. Gibbs, J.W. *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, vol. I, p.p 55-349. Dover, New York.
- [22]. Soave, G. Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972), 1197-1203.
- [23]. Mathias, P.M., Copeman, T.W. Extension of the Peng Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Compositions Concept. *Fluid Phase Equilibria* 1983, 13, 91-108.
- [24]. Carnahan, N.F and Starling, K.E. "Equation of state for nonattracting rigid spheres", *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 635.
- [25]. Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1975, 21, 1086.
- [26]. Dahl, S., Fredenslund, A., Rasmussen, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1936-1945.
- [27]. Holderbaum, T., Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria.* 1991, 70, 251-265.
- [28]. Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutsikos, P., Tzouvaras, N., Tassios, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the LCVm Model: a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules coupled with the Original UNIFAC and the t-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria.* 1994, 92, 75-106.

- [29]. Skjold-Jørgensen, S. Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group-Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984) 317.
- [30]. Skjold-Jørgensen, S., "Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 Mpa", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 110-118 (1988).
- [31]. Espinosa, S., G. M. Foco, A. Bermúdez, T. Fornari. Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes. *Fluid Phase Equilibria, Volume 172, Issue 2, 5 July 2000, Pages 129-143*.
- [32]. Vázquez, L.; Torres, C.F.; Fornari, T.; Señoráns J.; Reglero, G. Recovery of Squalene from Vegetable Oil Sources Using Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 40, 59-66.
- [33]. Pereda, S., Bottini, S., E. A. Brignole. Gas-liquid reactions under supercritical conditions—phase equilibria and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria, Volumes 194-197, 30 March 2002, Pages 493-499*.
- [34]. Pusch, J.; Schmelzer, J. *Extension of the Group-Contribution Equation of State Parameter Matrix for the Prediction of Phase Equilibria Containing Argon, Ammonia, Propene and other Alkenes*. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1993, 97, 597-603.
- [35]. Schmelzer, J., Obst, S. O., K. Sühnel, K. Quitzsch. Phasengleichgewichte in phenolhaltigen Medellsystemen. *Chem. Tech.* 43 (1991) 261-265
- [36]. Espinosa, S., Fornari T., Bottini S. B., & Brignole E. A. (2002). Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EoS. *J. Supercrit. Fluids*, 23, 91.
- [37]. Bamberger, A., Schmelzer, J., Walther, D., Maurer, G. High-pressure vapour-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and benzene compounds: experimental data for mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, and their correlation with the

- generalized Bender and Skjold-Jørgensen's group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 97, 15 June 1994, Pages 167-189.
- [38]. Wolff, S. R., Danner, R. P., Fredenslund, A. A.. Extension of the group contribution equation of state for the calculation of gas solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 81, 31 December 1992, Pages 109-127.
- [39]. Espinosa, S. Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales. Modelado, Análisis y Optimización, PhD Thesis, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca - Argentina, 2002.
- [40]. S. Espinosa, S. Díaz, T. Fornari. Extension of the group contribution associating equation of state to mixtures containing phenol, aromatic acid and aromatic ether compounds. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 231, Issue 2, 25 April 2005, Pages 197-210.
- [41]. Andreatta, A.E., Bottini S.B., Florusse L.J., Peters C.J. Phase equilibria of allyl sulfide + carbon dioxide binary mixtures: Experimental data and thermodynamic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 38, Issue 3, October 2006, Pages 306-311.
- [42]. Espinosa, S. Diaz, E. A. Brignole. Thermodynamic Modeling and Process Optimization of Supercritical Fluid Fractionation of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1516-1527.
- [43]. Bharath, R., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 307-320.
- [44]. Bharath, R., Yamane S., Inomata H., Adschiri T., Arai K. Phase equilibria of supercritical CO₂ - fatty oil component binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 83, February 1993, Pages 183-192
- [45]. Yu, Z-R., S. H. Rizvi, Phase Equilibria of Oleic Acid, Methyl Oleate, and Anhydrous Milk fat In Supercritical Carbon Dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 5 (1992) 114-122.
- [46]. Byun, H.-S., Kim K., McHugh, M. A. Thermodynamic modeling of high-pressure equilibria within the McMillan–Mayer framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4580–4587.

- [47]. Bharath, R., Inomata, H., Arai, K. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 315-327.
- [48]. Weber, W., Petkov, S., Brunner, G. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane, *Fluid Phase Equilib.* 158-160 (1999) 695-706.
- [49]. Fang, T., Goto M., Yun, Z., Ding, X-L., Hirose, T. Phase equilibria for binary systems of methyl oleate-supercritical CO₂ and α -tocopherol-supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids, Volume 30, Issue 1, June 2004, Pages 1-16.*
- [50]. Pereira, P. J., M. Goncalves, B. Coto, E. Gomes de Azevedo, M. Nunes da Ponte, Phase equilibria of CO₂ + dl- α -tocopherol at temperatures from 292 K to 333 K and pressures up to 26 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 91 (1993) 133-143.
- [51]. Catchpole, O. J.; Kamp, J. V. Phase Equilibrium for the Extraction of Squalene from Shark Liver Oil Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3762–3768.
- [52]. Nilsson, W. B., Gauglitz E. J., & Hudson J. K. (1991). Solubilities of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerols mixtures in supercritical carbon dioxide, *JAOCs*, 68, 87-91.
- [53]. Darr, J.A, Poliakoff, M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2, 495.
- [54]. Dohrn, R., Büinz, A. P. "Solubility enhancement of carbohydrates in carbon dioxide", *ZfL, Internationale Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung.-Technologie Marketing, Verpack.Anal.*, 46 (7/8), pp. 10-12, (9), pp. 30-31, 1995.
- [55]. Ikushima, Y. Supercritical fluids: an interesting medium for chemical and biochemical processes, *Adv. Coll. Int. Sci.* 71/72 (1997) 259.

- [56]. Lozano, P., De Diego, T., Carrié, D., Vaultier, M., Iborra, J.L. Continuous green biocatalytic processes using ionic liquids and supercritical carbon dioxide, *Chem. Commun.* 7 (2002) 692.
- [57]. Beckman, E.J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing, *J. Supercrit. Fluids* 28 (2004) 121.
- [58]. Ikariya, T. Kayaki, Y. Supercritical fluids as reaction media for molecular catalysis, *Catal. Surv. Jpn.* 4 (2000) 39.
- [59]. Musie, G. Wei, M. Subramaniam, B. Busch, D.H. Catalytic oxidations in carbon dioxide-based reaction media, including novel CO₂-expanded phases, *Coord. Chem. Rev.* 219 (2001) 789.
- [60]. Pisarenko, Yu.; Serafimov, L.; Cardona, C.; Efremov, D.; Shumalov, A. (2001). Reactive Distillation Design: Analysis of the Process Statics. En: Reviews In Chemical Engineering - Freund Publishing House Israel-England, Vol. 17, No 4, p.76.
- [61]. Smith, R.M., Supercritical fluids in separation science—the dreams, the reality, and the future, *J. Chromatogr.* 856 (1999) 83–115.
- [62]. Ibañez E., M. Herraiz, G. Reglero, *J. High Resolut. Chromatogr.* 18 (1995), 507.
- [63]. Zou, W., Dorsey J.G. et al., Modifier effects on efficiency in packed-column supercritical fluid chromatography. *Anal. Chem.* 2000, Aug 1, 72 (15): 3620-3626.
- [64]. Kosah, R.P. Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. New Orleans, L.A., 1988.
- [65]. Alkio, M., Harvala T., Kompa V. Preparative scale supercritical fluid chromatography. 1st Int. Symposium on Supercritical Fluids, Nice (France), 1988, edited by M. Perrut, ISBN 2-905267-13-5, 389-396.
- [66]. Berger, D., Supercritical fluid chromatography: a review of technical developments, LCGC Europe (March 2007).
- [67]. Taylor, L., Supercritical fluid chromatography for the 21st century. *J. of Supercritical Fluids* 47 (2009) 566–573.

- [68]. Sugiyama, K., Saito M., Hondo T., Senda M. New double-stage separation analysis method: Directly coupled laboratory-scale supercritical fluid extraction-supercritical fluid chromatography, monitored with a multiwavelength ultraviolet detector. *J. Chromatography A*, 32 (1985) 107-116.
- [69]. Saito, M., Yamauchi Y. Isolation of tocopherols from wheat germ oil by recycle semi-preparative supercritical fluid chromatography. *J. Chromatography A*, 505 (1990) 257-271.
- [70]. Yamauchi, Y., Sato M. Fractionation of lemon peel oil by semi-preparative supercritical fluid chromatography. *J. Chromatography* 505 (1990) 237-246.
- [71]. Ramirez, P., M.R. Garcia-Risco, S. Santoyo, F.J. Senorans, E. Ibanez, G. Reglero. Isolation of functional ingredients from rosemary by preparative supercritical fluid chromatography, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 1606– 1613.
- [72]. Ramirez, P., S. Santoyo, M.R. Garcia-Risco, F.J. Senorans, E. Ibanez, G. Reglero, Use of specially designed columns for antioxidants and antimicrobials enrichment by preparative supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1143 (2007) 234–242.
- [73]. García-Risco, M. R., Vicente, G., Reglero, G., Fornari, T. Fractionation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) by supercritical fluid extraction and chromatography. *The Journal of Supercritical Fluids*, In Press, Corrected Proof, Available online 13 October 2010.
- [74]. Henry, I. Castro-Vargas, Luis I. Rodríguez-Varela, Fabián Parada-Alfonso. Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 October 2010
- [75]. Sánchez-Vicente, Y., Albertina Cabañas, Juan A.R. Renuncio, Concepción Pando. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil

- using carbon dioxide and ethanol *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 49, Issue 2, June 2009, Pages 167-173
- [76]. Passos, P., C. Rui M. Silva, Francisco A. Da Silva, Manuel A. Coimbra, Carlos M. Silva. Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 48, Issue 3, April 2009, Pages 225-229.
- [77]. Mezzomo, N., Julian Martínez, Sandra R.S. Ferreira. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 51, Issue 1, November 2009, Pages 10-16
- [78]. Passos, C., Rui M. Silva, Francisco A. Da Silva, Manuel A. Coimbra, Carlos M. Silva. Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity. *Chemical Engineering Journal*, Volume 160, Issue 2, 1 June 2010, Pages 634-640.
- [79]. Fiori, L. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 43, Issue 1, November 2007, Pages 43-54.
- [80]. Fiori, L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 50, Issue 3, October 2009, Pages 218-224.
- [81]. Sheibani, A., Hassan S. Ghaziaskar. Pressurized fluid extraction of pistachio oil using a modified supercritical fluid extractor and factorial design for optimization. *LWT - Food Science and Technology*, Volume 41, Issue 8, November 2008, Pages 1472-1477.
- [82]. Döker, O., Uğur Salgin, Nuray Yildiz, Mıhrıcan Aydoğmuş, Ayla Çalimli. Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, Volume 97, Issue 3, April 2010, Pages 360-366
- [83]. Rubio-Rodríguez, N., Sara M. de Diego, Sagrario Beltrán, Isabel Jaime, Maria Teresa Sanz, Jordi Rovira. Supercritical fluid extraction of the

- omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*–*Merluccius paradoxus*) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 47, Issue 2, December 2008, Pages 215-226.
- [84]. Sahena, F., I.S.M. Zaidul, S. Jinap, M.H.A. Jahurul, A. Khatib, N.A.N. Norulaini. Extraction of fish oil from the skin of Indian mackerel using supercritical fluids. *Journal of Food Engineering*, Volume 99, Issue 1, July 2010, Pages 63-69.
- [85]. Nyam, K. L., Chin Ping Tan, Roselina Karim, Oi Ming Lai, Kamariah Long, Yaakob B Che Man. Extraction of tocopherol-enriched oils from Kalahari melon and roselle seeds by supercritical fluid extraction (SFE-CO₂). *Food Chemistry*, Volume 119, Issue 3, 1 April 2010, Pages 1278-1283.
- [86]. Davarnejad, R., K.M. Kassim, A. Zainal, Suhairi A. Sata. Supercritical fluid extraction of β -carotene from crude palm oil using CO₂. *Journal of Food Engineering*, Volume 89, Issue 4, December 2008, Pages 472-478.
- [87]. Sovová, H., Anatolii A. Galushko, Roumiana P. Stateva, Kristina Rochová, Marie Sajfrtová, Milena Bártlová. Supercritical fluid extraction of minor components of vegetable oils: β -Sitosterol. *Journal of Food Engineering*, Volume 101, Issue 2, November 2010, Pages 201-209.
- [88]. Shi, J., Chun Yi, Xingqian Ye, Sophia Xue, Yueming Jiang, Ying Ma, Donghong Liu. Effects of supercritical CO₂ fluid parameters on chemical composition and yield of carotenoids extracted from pumpkin. *LWT - Food Science and Technology*, Volume 43, Issue 1, January 2010, Pages 39-44.
- [89]. Zosel, K. Process for Recovering Caffeine. U.S. Patent 3806619: April 23, 1974.
- [90]. Zosel, K. Process for the separation of mixtures of substances. - July, 1976 – U.S Patent: 3969196
- [91]. Vetzhum. PROCESS FOR THE DECAFFEINATION OF RAW COFFEE. - April, 1975 – U.S Patent: 3879569

- [92]. Roselius. METHOD FOR THE PRODUCTION OF CAFFEINE-FREE COFFEE EXTRACT. - October, 1974 – U.S Patent: 3843824
- [93]. Wan-Joo Kim, Jae-Duck Kim, Jaehoon Kim, Seong-Geun Oh, Youn-Woo Lee Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of Food Engineering*, Volume 89, Issue 3, December 2008, Pages 303-309.
- [94]. Cassel, E., Rubem Mário Figueiró Vargas, Gerti Weber Brun, Diego Erthal Almeida, Laura Cogoi, Graciela Ferraro, Rosana Filip Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil. *Journal of Food Engineering*, Volume 100, Issue 4, October 2010, Pages 656-661.
- [95]. Hacer İçen, Metin Gürü. Extraction of caffeine from tea stalk and fiber wastes using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 50, Issue 3, October 2009, Pages 225-228.
- [96]. Hacer İçen, Metin Gürü Effect of ethanol content on supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from tea stalk and fiber wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 55, Issue 1, November 2010, Pages 156-160.
- [97]. Seied Mahdi Pourmortazavi, Seiedeh Somayyeh Hajimirsadeghi. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. *Journal of Chromatography A*, Volume 1163, Issues 1-2, 7 September 2007, Pages 2-24.
- [98]. Irena Zizovic, Marko Stamenić, Aleksandar Orlović, Dejan Skala. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 39, Issue 3, January 2007, Pages 338-346.
- [99]. Paula B. Gomes, Vera G. Mata, Alírio E. Rodrigues. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 41, Issue 1, May 2007, Pages 50-60.
- [100]. E. Langa, G. Della Porta, A.M.F. Palavra, J.S. Urieta, A.M. Mainar. Supercritical fluid extraction of Spanish sage essential oil: Optimization of

- the process parameters and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 49, Issue 2, June 2009, Pages 174-181.
- [101]. Luu Thai Danh, Paul Truong, Raffaella Mammucari, Neil Foster. Extraction of vetiver essential oil by ethanol-modified supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, Volume 165, Issue 1, 15 November 2010, Pages 26-34
- [102]. S. Diaz, S. Espinosa, E.A. Brignole. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids: Optimal process and solvent cycle design. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 35, Issue 1, August 2005, Pages 49-61.
- [103]. P. Larráyoz, F. C. Ibáñez, A. I. Ordóñez, P. Torre, Y. Barcina. Evaluation of supercritical fluid extraction as sample preparation method for the study of Roncal cheese aroma. *International Dairy Journal*, Volume 10, Issue 11, 2000, Pages 755-759.
- [104]. F. J. Señoráns, A. Ruiz Rodriguez, E. Ibáñez, J. Tabera, G. Reglero. Isolation of brandy aroma by countercurrent supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids* 26 (2003) 129-135.
- [105]. I. Gracia, J.F. Rodríguez, M.T. García, A. Alvarez, A. García. Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 43, Issue 1, November 2007, Pages 37-42.
- [106]. Carla Da Porto, Deborha Decorti. Countercurrent supercritical fluid extraction of grape-spirit. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 55, Issue 1, November 2010, Pages 128-131.
- [107]. Diaz, S., Espinosa, S., Brignole, E.A. Modeling and Simulation Tools for Supercritical Fluid Processes. *Computer Aided Proc. Eng.* 2000, 8, 319-324.
- [108]. Mohamed, R.S., Saldaña, M.D.A., Socantaype, F.H., Kieckbusch, T.G. Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina (2000) *Journal of Supercritical Fluids*, 16 (3), pp. 225-233.

- [109]. Yee, J.L., Khalil, H., Jiménez-Flores, R. Flavor partition and fat reduction in cheese by supercritical fluid extraction: Processing variables (2007) Dairy Science and Technology, 87 (4-5), pp. 269-285.
- [110]. Wehling, R.L. Extraction of cholesterol and other lipids from dehydrated beef using supercritical carbon dioxide 1(1992) Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40 (7), pp. 1204-1207.
- [111]. Lang Qingyong, Chien M. Wai. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies — a practical review. Talanta (2001) 53, 771-782.
- [112]. Beckman E.J., Using CO₂ to produce chemical products sustainably, Environmental Science & Technology, 347-353 (2002).
- [113]. Baiker A., Supercritical Fluid Heterogeneous Catalysis, Chem. Rev., 99 (1999) 453.
- [114]. Noyori R., Supercritical Fluids, Chemical Rev., 99 (1999) 353.
- [115]. M. Christov, R. Dohrn. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999). *Fluid Phase Equilibria, Volume 202, Issue 1, 15 October 2002, Pages 153-218*.
- [116]. Ramb. Gupta. Jae-jin, Shim. Solubility in Supercritical carbon dioxide. CRS Press. Taylor & Francis Group. New York. 2007
- [117]. Kaiser, T., Vogmerbäumer, C. and Schweiger, G., 1992, A New Approach to the Determination of Fluid Phase Equilibria: Concentration Measurements by Raman Spectroscopy, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96:976 – 980
- [118]. Deiters, U.K. and Schneider, G.M., 1986, High Pressure Phase Equilibria: Experimental Methods, Fluid Phase Eq., 29:145 – 160
- [119]. Lee B.C., Kin L.D., Hwang K.-Y. and Lee Y. Y. (1994). Extraction of Oil from Prime Rose Seeds with Supercritical Fluids. Processing of Foods and Biomaterials. S.S.H. Rizvi Blackie Academic and Professional.
- [120]. J.S. Lim, Y.Y. Lee, H.S. Chun, Phase equilibria for carbon dioxide–ethanol–water system at elevated pressures, J. Supercrit. Fluids 7 (1994) 219–230.

- [121]. M. Budich, G. Brunner, Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions, *J. Supercrit. Fluids* 25 (2003) 45–55.
- [122]. C.F. Torres, L. Vázquez, F.J. Señoráns, G. Reglero: Study of the analysis of alkoxyglycerols and other non-polar lipids by liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detector. *J. Chromatogr. A.* 2005, **1078**, 28-34.
- [123]. ISO-IDF: Milk fat – Preparation of fatty acid methyl esters. International Standard ISO 15884-IDF 182:2002.
- [124]. P. Luna, A. Bach, M. Juarez, M.A. de la Fuente: Influence of diets rich in flax seed and sunflower oil on the fatty acid composition of ewes' milk fat especially on the content of conjugated linoleic acid, n-3 and n-6 fatty acids. *Int. Dairy J.* 2008a, **18**, 99–107.
- [125]. Kelly, G. S. Squalene And Its Potential Clinical Uses. *Alternative Medicine Review* **1999**, 4, 29-36.
- [126]. Smith, T. J.; Yang, G. Y.; Seril, D. N.; Liao, J.; Kim, S. *Carcinogenesis* **1998**, 19, 703-706.
- [127]. Catchpole, O. J.; Kamp, J. V.; Grey, J. B. Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4318-4324.
- [128]. Catchpole, O. J.; Grey, J. B.; Noermark, K. A. Solubility of Fish Oil Components in Supercritical CO₂ and CO₂ + Ethanol Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 1091-1095.
- [129]. Catchpole, O. J.; Grey J. B.; Noermark. K. A. Fractionation of Fish Oils Using Supercritical CO₂ and CO₂ + Ethanol Mixtures. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 19, 25-37.
- [130]. Catchpole, O. J.; Simões, P.; Grey, J. B.; Nogueiro, E. M. M.; Carmelo, P. J.; Nunes da Ponte, M. Fractionation of lipids in a static mixer and packed column using supercritical carbon dioxide". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4820-4827.

- [131]. Bondioli, P.; Mariani, C.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Muller, A. Squalene Recovery from Olive Oil Distillates. *JAOCs* **1993**, *70*, 763-766.
- [132]. Brunner, G.; Saure, C.; Buss, D. Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane. *J. Chem. Eng. Data*. **2009**, *54*, 1598-1609.
- [133]. Martínez-Correa, H. A.; André, D. A.; Kanehisa, S. L.; Cabral, F. A. Measurements and thermodynamic modeling of the solubility of squalene in supercritical carbon dioxide. *J. of Food Eng* **2010**, *96*, 43-50.
- [134]. Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in *n*-hexane and SCCO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2001**, *19*, 141–148.
- [135]. Güçlü-Üstündağ, O.; Temelli, F. Solubility behavior of ternary systems of lipids, cosolvents and supercritical carbon dioxide and processing aspects. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, *36*, 1–15.
- [136]. T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse , G. Maurer. *J. Supercrit. Fluids* **12** (1998) 185–221.
- [137]. Güçlü-Üstündağ, O.; Temelli, T. Solubility behavior of ternary systems of lipids in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 275–288.
- [138]. Geana, D.; Seiner, R. Calculation of Phase Equilibrium in Supercritical Extraction of C54 Triglyceride (Rapeseed Oil). *J. Supercrit. Fluids* **1995**, *8*, 1071 18.
- [139]. Fornari, T. Equilibrio Líquido-Vapor en Mezclas de Aceites Vegetales y Solventes, PhD Thesis, Univ. Nacional del Sur - Argentina, 1995.
- [140]. Fedors R. F. (1982). A relationship between chemical structure and the critical temperature. *Chem. Eng. Commun.*, *16*, 149.
- [141]. Fernandez J., Berro C., & Paz Andrade M. I. (1985). Excess thermodynamics functions of 1-propanol + methyl propanoate and 1-propanol + methyl butanoate systems. *Fluid Phase Equilib.*, *20*, 145.

- [142]. Fernandez J., Berro C., & Peneloux A. (1987). Excess Gibbs energies and excess volumes of some alcohol-methyl ester binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 32, 17.
- [143]. Susial P., Ortega J., De Alfonso C., & Alonso C. (1989). Vapor-liquid equilibrium measurements for the methyl propanoate - ethanol and methyl propanoate - propan-1-ol at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 247.
- [144]. Gmehling J., Onken U., & Arlt W. (1979). Vapour-liquid equilibrium data collection. Frankfurt: DECHEMA Series.
- [145]. Ortega J., Susial P., & De Alfonso C. (1990). Vapor-liquid equilibrium measurements at 101.32 kPa for binary mixtures of methyl acetate + ethanol or 1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 35, 350.
- [146]. Ortega J., Pena J. A., & De Alfonso C. (1986). Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate + ethanol mixtures at 760 \pm 0.5 mmHg. *J. Chem. Eng. Data* 31 339-342.
- [147]. Bottini S. B., Fornari T., & Brignole E. A. (1999). Phase equilibrium modeling of triglycerides with near critical solvents, *Fluid Phase Equilib.*, 158-160, 211.
- [148]. Din C., Foco G., Fornari T., Brignole E. A., & Bottini S. B. (1995). Infinite Dilution Activity Coefficients in Triglycerides. *L.A.A.R.*, 25, 243.
- [149]. Foco G., Bermudez A., & Bottini S. B. (1996). Infinite Dilution Activity Coefficients in Mono-, Di- and Tripalmitin and Palmitic Acid. *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1071.
- [150]. Foco G. M., Bermúdez A. M., & Bottini S. B. (1999). In: J. Tojo, A. Arce (Eds.) Characterization of high molecular weight compounds by infinite dilution activity coefficients. Proceedings of the EQUIFASE'99. Vigo, Spain.

- [151]. Ashour I. & Hammam H. (1993). Equilibrium solubility of pure mono-, di- and trilaurin in supercritical carbon dioxide – Experimental measurements and model prediction. *J. Supercrit. Fluids*, 6, 3.
- [152]. Perry E. S., Weber W. H., & Daubert B. F. (1949). Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3720.
- [153]. L.L.M. Vanoeenem, G.H. De Hass: The Substrate Specificity of Phospholipase A. *Biochem. Biophys. Acta*. 1963, **70**, 538-553.
- [154]. F.U. Ahmeo: Efficient Synthesis of Fatty Monoglyceride Sulfates from Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990, **67**, 8-14.
- [155]. H. Birnbaum: The monoglycerides: manufacture, concentration, derivatives and applications. *Bakers Digest*. 1981, **55**, 6.
- [156]. Y. Katsuragi, T. Yasukawa, N. Matsuo, B.D. Flickinger, I. Tokimitsu, M.G. Matlock: *Diglyceride Oil*. AOCS Publishing. 2004.
- [157]. J.W. King, E. Sahle-Demessie, F. Temelli, J.A. Teel: Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 1997, 10, 127-137.
- [158]. I. Ashour, H. Hammam: Equilibrium solubility of pure mono-, di- and trilaurin in supercritical carbon dioxide – Experimental measurements and model prediction. *J. Supercrit. Fluids*. 1993, 6, 3-8.
- [159]. H. Hammam: Solubilities of pure liquids in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*. 1992, 5, 101.
- [160]. Ö. Güçlü-Üstündag, F. Temelli: Correlating the solubility behavior of fatty acids, mono-, di-, and triglycerides, and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4756-4766.

- [161]. Ö. Güçlü-Üstündag, F. Temelli: Correlating the solubility behavior of minor lipid components in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*. 2004, 31, 235-253.
- [162]. T. Fornari, E.J. Hernández, G. Reglero, F.J. Señoráns: Phase equilibria modeling of mixtures containing mono-, di-, tri-glycerides, alcohols and carbon dioxide. *Proceedings of the EQUIFASE 2009 Congress*. Praia da Rocha, Portugal. 2009.
- [163]. E. A. Brignole, P. M. Andersen, A. Fredenslund. Supercritical fluid extraction of alcohols from water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 254-261.
- [164]. G. Bunzenberger, R. Marr. Counter current high pressure extraction in aqueous systems, in: M. Perrut (Ed.), *Proc. Int. Symp. On Supercritical Fluids*, vol. 2, 1988, pp. 613-618.
- [165]. G. Brunner, K. Kreim. Separation of ethanol from aqueous solutions by gas extraction. *Ger. Chem. Eng.* 9 (1986) 246-250.
- [166]. G. D. Giacomo, V. Brandani, G. del Re, E. M. de la Ossa. Supercritical extraction of ethanol from dilute aqueous solutions, in: *Proc. 2nd Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering*, 1990, pp. 231-236.
- [167]. S. Furuta, N. Ikawa N, R. Fukuzato. Extraction of ethanol from aqueous solutions using compressed carbon dioxide, in: *Proc. 2nd Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering*, 1990, pp. 345–351.
- [168]. S. Yao, Y. Guan, Z. Zhu. Investigation of phase equilibrium for ternary systems containing ethanol, water and carbon dioxide at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 99 (1994) 249-259.
- [169]. M. L. Gilbert, M. E. Paulaitis. Gas-Liquid Equilibrium for Ethanol-Water-Carbon Dioxide Mixtures at Elevated Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 296-298.

- [170]. H. Inomata, A. Kondo, K. Arai, S. J. Saito. Phase equilibria study of the separation of ethanol-water solution with supercritical CO₂. J. Chem. Eng. of Japan 23 (1990) 199-206.
- [171]. European Patent No. 0 228 572 B1.
- [172]. European Patent No. 0 397 642 A1.
- [173]. C.J. Chang, C.-Y. Dayb, C.-M. Kob, K.-L. Chiu, Densities and *P-x-y* diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures, Fluid Phase Equilibria 131 (1997) 243-258.
- [174]. S.N. Joung, C.W. Yoo, H.Y. Shin, S.Y. Kim, K.P. Yoo, C.S. Lee, W.S. Huh, Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol), Fluid Phase Equilibria 185 (2001) 219–230.
- [175]. M. Stievano, N. Elvassore, (2005), High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane, Journal of Supercritical Fluids 33 (2005) 7-14.
- [176]. Z. Knez, M. Skerget, L. Ilic, C. Lutge, Vapor-liquid equilibrium of binary CO₂-organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene), Journal of Supercritical Fluids 43 (2008) 383–389.
- [177]. A. Bamberger, G. Sieder, G. Maurer, High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide +water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K, Journal of Supercritical Fluids 17 (2000) 97–110.
- [178]. M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, Fluid Phase Equilibria 9 (1982) 21-40.
- [179]. C.T. Bowmer, R.N. Hooftman, A.O. Hanstveit, P.W.M. Venderbosch, N. van der Hoeven, The ecotoxicity and the biodegradability of lactic acid, alkyl lactate esters and lactate salts, Chemosphere 37 (1998) 1317-1333.

- [180]. S. Aparicio, R. Alcalde, The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization, *Green Chem.* 11 (2009) 65–78.
- [181]. Gulcin I., et al., Evaluation of the antioxidant and antimicrobial activities of Clary sage (*Salvia Sclarea* L.), *J. Agric.* 28 (2004) 25–33.
- [182]. Dimas K., D. Kokkinopoulos, C. Demetzos, B. Vaos, M. Marselos, M. Malamas, T. Tzavaras, The effect of sclareol on growth and cell cycle progression of human leukemic cell lines, *Leukemia Res.* 23 (1999) 217–234.
- [183]. K. Dimas (2007). "Sclareol induces apoptosis in human HCT116 colon cancer cells in vitro and suppression of HCT116 tumor growth in immunodeficient mice". *Apoptosis* **12** (4): 685–694. doi:10.1007/s10495-006-0026-8.
- [184]. R. Dohrn, G. Brunner, High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated, *Fluid Phase Equilib.* 106 (1995) 231–282.
- [185]. Tiziana Fornari, Pilar Luna, Roumiana P. Stateva. The vdW EoS hundred years later, yet younger than before. Application to the phase equilibria modeling of food-type systems for a green technology. *Journal of Supercritical Fluids* (en prensa)
- [186]. H. Orbey, S. I. Sandler, Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules, Cambridge University Press, New York, 1998.
- [187]. E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, A quick method for the microanalytical of the dissolving power of supercritical gases, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 731-738.
- [188]. J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3016-3021.

- [189]. E. Kiran, P.G. Debenedetti, C. J. Peters, *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*, NATO Science Series, Series E: Applied Science, Vol. 366, 1994.
- [190]. W. B. Grupoianto, A. H. Nawi, M. O. Ab. Kadir, Application of Chrastil Model to the Virgin Coconut and Palm Kernel Oil Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, *International Conference on Environmental Research and Technology (ICERT)*. Cleaner tech, control, treatment & remediation technique, pp. 921-925, 2008.
- [191]. G. F. Silva, F. M. C. Gamarra, A. L. Oliveira, F. A. Cabral, Extraction of bixin from annatto seeds using supercritical carbon dioxide, *Brazilian J. Chem. Eng.* 25 (2008) 419-426.
- [192]. J. M. Del Valle, J. M. Aguilera, An improved equation for prediction the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1551-1553.
- [193]. G. Maurer, A. Pérez-Salado Kamps, Solubility of Gases in Ionic Liquids, Aqueous Solutions and Mixed Solvents, Chapter 4 in *Development and Applications in Solubility*, edited by Trevor Letcher. RSC Publ., 2007.
- [194]. G. J. Besserer, D. B. Robinson, Equilibrium phase properties of n-pentane-carbon dioxide system, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 416-419.
- [195]. H. Kalra, H. Kubota, D. B. Robinson, H. J. Ng, Equilibrium phase properties of the carbon dioxide-n-heptane system, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 317-321.
- [196]. H-S Byun, T-H. Choi, Vapor-Liquid Equilibria Measurement of Carbon Dioxide+1-Hexene and Carbon Dioxide+2-Ethyl-1-Butene Systems at High Pressure, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 1032-1037.

- [197]. O. Elizalde-Solis, L.A. Galicia-Luna, L. E. Camacho-Camacho, High-pressure vapor-liquid equilibria for CO₂ + alkanol systems and densities of n-dodecane and n-tridecane, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 23-32.
- [198]. A. Jonasson, O. Persson, P. Rasmussen, G. S. Soave, Vapor-liquid equilibria of systems containing acetic acid and gaseous components. Measurements and calculation by a cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 67-74.
- [199]. C. Y. Day, C. J. Chang, C. Y. Chen, Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 839-843.
- [200]. M. K. Guypta, Y-H Li, B. J. Hulsey, R. L. Robinson Jr., Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-Benzene at 313.2, 353.2 and 393.2, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1952) 55-57.
- [201]. H-J Ng, D. B. Robinson, Equilibrium-phase properties of the toluene-carbon dioxide system, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 325-327.
- [202]. M. Akgün, N. A. Akgün, S. Dincer, Phase behavior of essential oil components in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 15 (1999) 117-125.
- [203]. C-M J. Chang, C-C. Chen, High-pressure densities and P-T-x-y diagrams for carbon dioxide+linalool and carbon dioxide+limonene, *Fluid Phase Equilib.* 163 (1999) 119-126.
- [204]. H. H. Reamer, B. H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 508-513.
- [205]. R. Jiménez-Gallegos, L. A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1624-1628.

- [206]. R. D. Shaver, R. L. Robinson Jr., K. A. M. Gases, An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane, *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 43-66.
- [207]. L. E. Camacho-Camacho, L. A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martinez-Ramirez, New isothermal vapor–liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45-50.
- [208]. H. M. Sebastián, J. J. Simnick, H-M Lin, K-C. Chao, Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-decane and carbon dioxide + n-hexadecane, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 138-140.
- [209]. T. Charoensombut-amon, R. J. Martin, R. Kobayashi, Application of a generalized multiproperty apparatus to measure phase equilibrium and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in n-hexadecane systems up to 26 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 89-104.
- [210]. I. Nieuwoudt, M. du Rand, Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 185-199.
- [211]. C. J. Chang, K-L Chiu, C-Y. Day, A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 12 (1998) 223-237.
- [212]. D. S. Jan, F. N. Tsai, Solubilities of carbon dioxide in 1-tetradecanol, 32+13 1-hexadecanol, and 1-octadecanol, *J. Chem. Eng. Data* **39** (1994) 384-387.
- [213]. H. Inomata, A. Kondo, S. Hirohama, K. Arai, Y. Suzuki, M. Cono, Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters, *Fluid Phase Equilib.* 46 (1989) 41-52.
- [214]. E. J. Hernández, F. J. Señoráns, G. Reglero, T. Fornari, High pressure phase equilibria of squalene + carbon dioxide: experimental measurement and

- thermodynamic modeling, Proceedings Equifase 2009 Meeting. Portugal. October 2009.
- [215]. Bamberger, A., G. Sieder, G. Maurer, High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K, *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 97-110.
- [216]. R. S. Poston, J. J. McKetta, Vapor-Liquid Equilibrium in the Methane-n-Hexane System, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 362-363.
- [217]. H. Lin, H. M. Sebastian, J. J. Simnick, K. Chao, Gas-liquid equilibrium in binary mixtures of methane with N-decane, benzene, and toluene, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 146-149.
- [218]. J.-T. Chen, M.-J. Lee, Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanol with Carbon Dioxide, Ethane, or Nitrogen at Elevated Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 339-343.
- [219]. A. Kordikowski, A. P. Schenk, R. M. Van Nielen, C. J. Peters, Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents, *J. Supercrit. Fluids* 8 (1995) 205-216.
- [220]. M. S. Zabaloy, H. P. Gros, S. B. Bottini, E. A. Brignole, Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binaries Isobutane-Ethanol, Isobutane-1-Propanol, and Propane-Ethanol, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 214-218.
- [221]. D. W. Jennings, R. C. Schucker, Comparison of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of CO₂ or Propane with Nonane and C₉ Alkylbenzenes, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 831-838.
- [222]. Sato Y., Tagashira Y., Maruyama D., Takishima S., Masuoka H. Solubility of carbon dioxide in eicosane, docosane, tetracosane, and octacosane at temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 1998; 147:181–193.

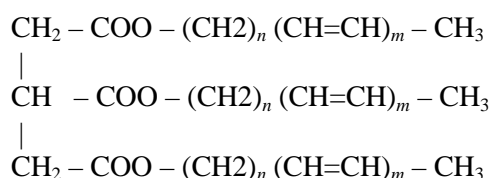
- [223]. Zou M., Yu Z. R., Kashulines P., Rizvi S. S. H., Zollweg J. A. Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 1990; 3:23-28.
- [224]. Lockeman C.A, Muñoz de Soto-Soliz S., Schlünder E.U. High-pressure phase equilibria and densities of the binary system carbon dioxide/methyl laurate. *Chemical Engineering and Processing* 1995; 34:561-564.
- [225]. Lockemann C. A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl myristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate. *Chemical Engineering and Processing* 1994; 33: 171- 187.
- [226]. Chang C.-M. J., Lee M.-S., Li B.-C., Chen P.-Y. Vapor-Liquid Equilibria of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters and Their Correlations at Elevated Pressures. *Fluid Phase Equilibria* 2005; 233:56-65.
- [227]. Hwu W.-H., Cheng J.-S., Cheng K.-W., Chen Y.-P. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide with Ethyl Caproate, Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Elevated Pressures. *J. Supercrit. Fluids* 2004; 28:1-9.
- [228]. Jaubert J.-N., Borg P., Coniglio L., Barth D. Phase equilibria measurements and modeling of EPA and DHA ethyl esters in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 2001; 20:145-155.
- [229]. Joback K. G., Reid R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.* 1983; 57:233- 243.

Apéndices

APÉNDICE A

Composición grupal del aceite de girasol

Para definir la composición grupal del aceite de girasol se utilizó el concepto de pseudo-componente. Es decir, los distintos triglicéridos que componen el aceite se representaron a través de un único triglicérido, con cadenas ácidas y composición grupal equivalentes a la de la mezcla de triglicéridos:



donde n y m se determinan en función de la composición del aceite de girasol.

Teniendo en cuenta una composición típica de aceite de girasol en términos de ácidos grasos libres, esto es 7.5% palmítico, 0.2% palmitoleico, 14.7% esteárico, 43.6% oleico y 34.0% linoleico (% p/p), pueden calcularse n y m como se muestra en la siguiente tabla:

ácido graso	peso molecular	composición (% p/p) w_i	composición (% mol) x_i	número de grupos CH_2 s_i	número de grupos $\text{CH}=\text{CH}$ r_i
palmítico	256	0.075	0.082	14	0
palmitoleico	254	0.002	0.002	12	1
esteárico	284	0.147	0.145	16	0
oleico	282	0.436	0.432	14	1
linoleico	280	0.340	0.339	12	2
<i>suma</i>		$\Sigma w_i = 1$	$\Sigma x_i = 1$	$\Sigma x_i \cdot s_i = 13.6$	$\Sigma x_i \cdot r_i = 1.1$

Por lo tanto, se aproximan los valores de n y m a, respectivamente, 14 y 1.

Luego, la composición grupal del pseudo-triglicérido que representa al aceite de girasol es la siguiente:

grupo	número de grupos en pseudo-triglicérido (aceite de girasol)
$\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2\text{COO}$ (grupo triglicérido, TG)	1
CH_3	3
CH_2	42
$\text{CH}=\text{CH}$	3

APÉNDICE B

Regresión de los parámetros de interacción binaria alcohol-éster

La Tabla B.1 muestra las correspondientes referencias de la literatura de los datos del ELV de mezclas alcohol + éster empleados en el ajuste de los parámetros de interacción entre los grupos alcohol (CH_2OH) y éster (CH_2COO y CH_3COO). También se muestra en la tabla los rangos de temperatura y presión, el número de datos experimentales y las desviaciones estándar obtenidas en el proceso de regresión. La función objetivo fue la minimización de la desviación estándar de las fracciones molares en la fase vapor (y_i) y líquida (x_i); en el caso de que la mezcla binaria alcohol + éster exhiba comportamiento azeotrópico, fueron minimizados la desviación estándar en x_i y el error relativo promedio en el cálculo de la presión.

Tabla B.1.- Datos experimentales empleados y desviaciones estándares obtenidas en la regresión de los parámetros de interacción binaria alcohol-éster.

Mezcla binaria	Rango de datos		N_{exp}	$\Delta P\%$ ^a	$\Delta y\%$ ^b	$\Delta x\%$ ^b	Ref.
	T(K)	P(Mpa)					
1-propanol + metilpropanoato	328-348	0.2-0.8	45		8.10	7.98	[141]
1-butanol + metilpropanoato	348	0.2-0.9	20		21.51	18.36	[142]
etanol + metilpropanoato	345-352	1.01	33	3.37	6.52		[143]
1-propanol + metilpropanoato	352-367	1.01	37	3.64	5.00		[143]
1-butanol + metilpropanoato	342-390	1.3-0.8	118		13.53	11.44	[143]
1-butanol + etilacetato	348-387	0.96	20		13.92	9.56	[144]
ethanol + metilacetato	330-351	1.01	30		9.16	11.99	[145]
1-propanol + metilacetato	330-370	1.01	38		10.16	9.01	[145]
etanol + etilacetato	345-350	1.01	60	13.21	12.50		[146]

$$^a \Delta P\% = 100 \cdot \sum \left| (P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}) / P_i^{\text{exp}} \right| / N$$

$$^b \Delta z\% = 100 \cdot \sqrt{\sum [(z_i^{\text{exp}} - z_i^{\text{cal}}) / z_i^{\text{exp}}]^2} / N$$

La Figura B.1 muestra algunos ejemplos de la calidad de la regresión obtenida; como puede deducirse de la Figura B.1(b) los parámetros obtenidos pueden reproducir satisfactoriamente el comportamiento azeotrópico.

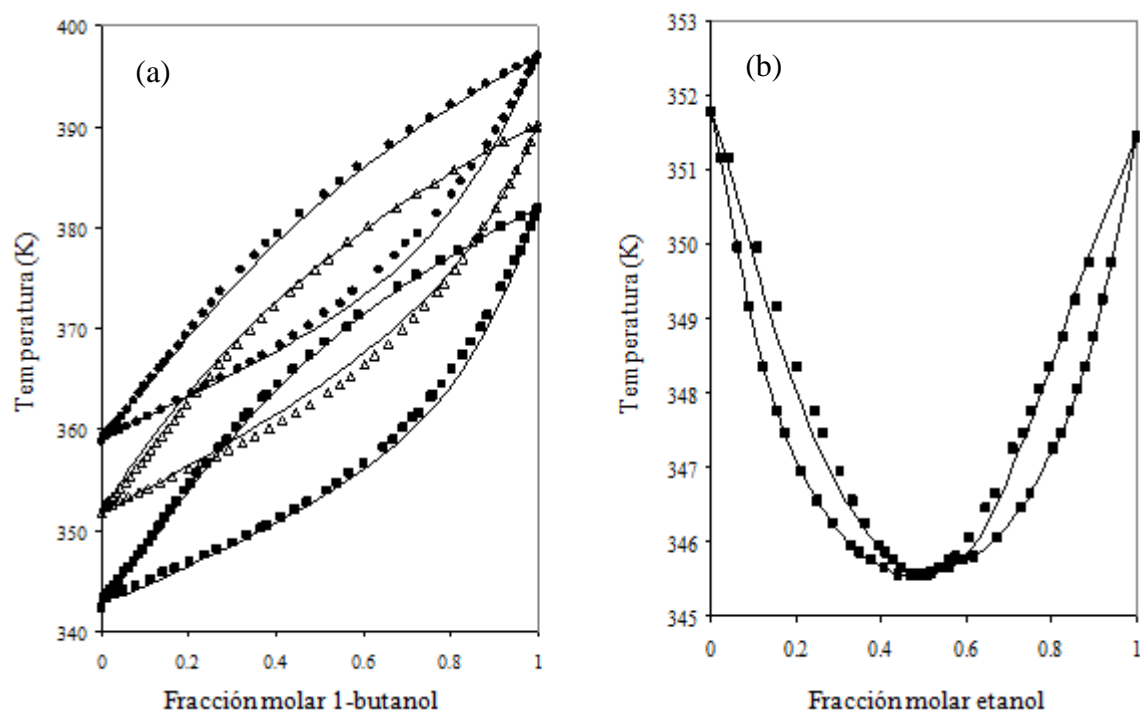


Figura B.1. ELV de mezclas alcohol-éster. Comparación entre datos experimentales y el ajuste del modelo GC-EoS. (a) 1-butanol + metilpropanoato [142]: (■) 0.74 bar; (△) 1.01 bar y (●) 1.26 bar. (b) etanol + metilpropanoato [144] a 1.01 bar.

Regresión de los parámetros de interacción binaria alcohol-TG

La Tabla B-2 muestra los datos de equilibrio (coeficientes de actividad a dilución infinita, γ^∞) empleados en este trabajo para ajustar los parámetros de interacción alcohol-TG. El error obtenido en el proceso de regresión se muestra en la Tabla B-3. Los valores de d_c (diámetro crítico de esfera dura) empleados para los distintos triglicéridos se muestran en la Tabla B-4 y fueron obtenidos de la literatura [147, 36]. También se muestra en la Tabla B-4 los correspondientes valores de temperatura y presión crítica utilizados en el proceso de regresión.

Tabla B-2. Datos de equilibrio de mezclas que contienen mono-, di- y triglicéridos utilizados para la regresión de la interacción alcohol-TG y el parámetro d_c de mono- y di-glicéridos. γ^∞ : coeficiente de actividad a dilución infinita; TG: grupo triglicérido; d_c : diámetro crítico de esfera dura.

Tipo de dato	Compuestos	Rango T (K)	Rango P (MPa)	N _{exp}	Parámetros ajustados	Ref
γ^∞	alcoholes en triacetin	314-343	0.1	12	interacción: TG-alcohol	[148]
γ^∞	alcoholes en tripalmitin	354-375	0.1	15	interacción: TG-alcohol	[149]
γ^∞	alcoholes en tristearin, triolein y trilinolein	323-363	0.1	40	interacción: TG-alcohol	[150]
γ^∞	alcanos y alcoholes en monopalmitin	354-375	0.1	21	d_c de monopalmitin	[149]
γ^∞	alcanos y alcoholes en dipalmitin	354-375	0.1	21	d_c de dipalmitin	[149]
solubilidad	monolein en CO ₂ SC	323-333	15-30	11	d_c de monoolein	[52]
solubilidad	dirolein en CO ₂ SC	323-333	15-30	11	d_c de dirolein	[52]
solubilidad	monolaurin en CO ₂ SC	313	15-40	5	d_c de monolauri	[151]
solubilidad	dilaurin en CO ₂ SC	313	15-40	6	d_c de dilaurin	[151]

Los valores del parámetro d_c de los triglicéridos fueron estimados por Bottini et al. [147] utilizando datos de coeficientes de actividad a dilución infinita (γ^∞) de n-alcanos en triglicéridos. La presencia de largas cadenas parafínicas en los triglicéridos hace que su interacción con n-alcanos sea energéticamente ideal y, por lo tanto, la modelización de datos de equilibrio entre fases está dominada por las diferencias de tamaño molecular (término repulsivo del modelo). Así, utilizando datos experimentales de γ^∞ es posible determinar valores realistas del diámetro crítico de triglicéridos (ver Tabla B-4, donde se comparan los valores de d_c obtenidos de γ^∞ con los calculados utilizando datos de presiones de vapor). Además, Espinosa et al. [36] demostraron que los valores de d_c de triglicéridos pueden correlacionarse directamente con el tamaño molecular del triglicérido (ver *Figura B-2*).

Tabla B-3. Desvío estándar obtenido en la regresión de los parámetros de interacción alcohol-TG y del parámetro d_c de mono- y diglicéridos utilizando datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita.

<i>Regresión de los parámetros de interacción alcohol-TG</i>	N_{exp}	$\Delta\gamma\% ^a$
etanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol, isobutanol en tripalmitín	15	9.9
etanol, 1-propanol, 1-butanol en tristearín	6	7.4
etanol, 1-propanol, 1-butanol en trioleín	9	7.1
etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol en trilinoleín	12	8.1
<i>Regresión de los valores de d_c en monopalmitín y dipalmitín</i>		
etanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol, isobutanol en monopalmitín	15	18.5
n-hexano, n-heptano en monopalmitín	6	11.8
etanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol, isobutanol en dipalmitín	15	26.1
n-hexano, n-heptano en dipalmitín	6	11.1

$$^a \Delta\gamma\% = 100 \cdot \sqrt{\sum [(\gamma_i^\infty)^{exp} - (\gamma_i^\infty)^{cal} / (\gamma_i^\infty)^{exp}]^2 / N}$$

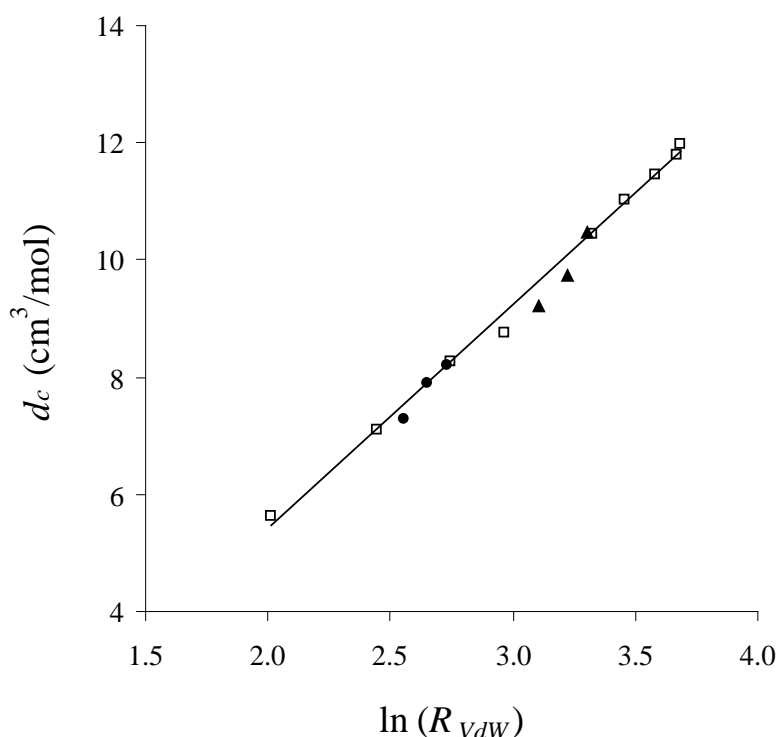


Figura B-2. Correlación de d_c vs. volumen de van der Waals (R_{vdW}) para triglicéridos saturados (\square) ($d_c = 3.8184 \cdot \ln(R_{vdW}) - 2.2316$, $R^2 = 0.996$). (\bullet) Monoglicéridos (monolaurín, monopalmitín y monoleín) (\blacktriangle) Diglicéridos (dilaurín, dipalmitín y dioleín).

Estimación del parámetro d_c para mono- y diglicéridos

Siguiendo el mismo procedimiento descrito por Bottini et al. [147] para calcular el parámetro d_c de triglicéridos, se estimó los valores de d_c para mono- y diglicéridos. En este caso se incluyeron coeficientes de actividad a dilución infinita de n-alcanos y n-alcoholes (ver Tabla B-3), por la presencia del grupo funcional alcohol en las moléculas de mono- y diglicéridos. Los valores de d_c resultantes se muestran en la Tabla B-4 y el desvío estándar obtenido en el proceso de regresión se reporta en la Tabla B-3. Tal como en el caso de los triglicéridos, el valor de d_c de monopalmitín obtenido por regresión de datos de γ^∞ es similar al valor obtenido cuando se utiliza el único dato de presión de vapor del dipalmitín disponible (ver Tabla B-4). Esto es, el uso de datos experimentales de γ^∞ para ajustar parámetros de componente puro de sustancias de alto peso molecular (normalmente requeridos en la modelización del equilibrio entre fases) es un procedimiento válido.

Lamentablemente, no se dispone de valores experimentales de γ^∞ de n-alcanos o n-alcoholes en monolaurín, dilaurín, monoleín o dioleín. Por lo tanto, los valores de d_c para estas sustancias se ajustaron utilizando datos experimentales de solubilidad en CO₂SC [88,89]. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla B-4 y el desvío estándar ($StD\% = (100 / N) \cdot \sqrt{\sum [(z_i^{\text{exp}} - z_i^{\text{cal}}) / z_i^{\text{exp}}]^2}$) obtenido en la regresión fueron, respectivamente, 16.3 and 9.5% para las solubilidades de monolaurín y dilaurín, y 7.7 y 7.9% para las solubilidades de monoleín y dioleín. Además, los valores de d_c obtenidos se representaron en la Figura B-2, junto con los valores d_c para los triglicéridos, resultando que no siguen la correlación d_c vs. R_{vdW} mostrada para los triglicéridos

Tabla B-4. Parámetros de componente puro para mono-, di- y triglicéridos utilizados en este trabajo para la modelización del equilibrio entre fases.

	T_c^a (K)	P_c^b (bar)	d_c (cm ³ /mol) de γ^∞	d_c (cm ³ /mol) de presiones de vapor [152]
triacetín	742.8	31.1		5.617
tributirín	808.9	16.7	7.112 ^c	
tricaproín	860.2	11.4	8.257 ^c	
tricaprilín	902.3	10.0	8.742	
trilaurín	968.7	6.3	10.452 ^c	
trimiristín	995.9	5.5	11.015	11.283
tripalmitín	1020.3	5.1	11.439	11.649
triestearín	1042.3	4.5	11.986	12.677
trioleína	1043.3	4.7	11.806	
monolaurín	834.2	16.0	7.286 ^d	
monopalmitín	850.7	12.8	7.935	8.077
monoleína	866.9	11.6	8.208 ^d	
dilaurín	920.1	8.7	9.213 ^d	
dipalmitín	942.7	7.6	9.539	
dioléína	964.2	6.3	10.458 ^d	

^a Método grupal de Fedors [140]. ^b De la ecuación 20, Cap II. ^c De la correlación mostrada en la Figura B-2. ^d De datos de solubilidad en CO₂SC [52, 151].

Finalmente, la Tabla B-5 resume todos los parámetros energéticos (de grupo puro y de interacción grupal) utilizados en esta tesis para representar el equilibrio entre fases de mezclas de mono-, di- y triglicéridos con CO₂SC.

Tabla B-5. Parámetros energéticos del modelo GC-EoS utilizados en esta tesis para representar el equilibrio entre fases de mezclas de mono-, di- y triglicéridos con CO₂SC.

Parámetros de grupo puro

	temperatura de referencia T^*	area q	Parámetros energéticos		
			g	g'	g''
CH ₃	600.	0.848	316910.	-0.9274	0.0
CH ₂	600.	0.540	356080.	-0.8755	0.0
CH=CH	600.	0.867	403590.	-0.7631	0.0
CH ₂ COO	600.	1.420	831400.	-1.0930	0.0
CH ₃ COO	600.	1.728	831400.	-1.0930	0.0
TG* (triglicérido)	600.	3.948	346350.	-1.3460	0.0
CH ₂ OH	512.6	1.124	1207500.	-0.6444	0.0
CHOH	512.6	0.908	1207500.	-0.6444	0.0
CO ₂	304.2	1.261	531890.	-0.5780	0.0

* (CH₃COO)₂CH₂COO

Parámetros grupales de interacción binaria

i	j	k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH ₃	0.898	0.0	4.683	4.683
	CH ₂	0.874	0.0	4.683	4.683
	CH=CH	0.948	0.0	0.0	0.0
	CH ₂ COO	1.115	0.094	-1.615	-1.615
	TG	1.094	0.112	-1.651	-1.651
	CH ₂ OH/CHOH	0.985	0.0	0.468	-0.390
TG	CH ₃ /CH ₂	0.860	0.0	0.0	0.0
	CH=CH	0.883	0.0	0.0	0.0
	CH ₂ COO/ CH ₃ COO	1.237	0.0	-8.700	-3.656
	CHOH/CH ₂ OH	1.079	-0.029	-10.53	-11.23
CH ₂ COO/C H ₃ COO	CH ₃ /CH ₂	0.869	0.0	0.0	0.0
	CH=CH	1.006	0.0	-0.876	-0.876
	CHOH/CH ₂ OH	0.996	-0.163	0.654	-2.612
CH ₂ OH/ CHOH	CH ₃	0.715	0.0	10.220	1.471
	CH ₂	0.682	0.0	10.220	1.471
	CH=CH	0.816	0.0	3.862	2.447

Publicaciones

Publicaciones

- High pressure phase equilibria data for the pseudo-ternary mixture sunflower oil + ethanol + carbon dioxide. E. J. Hernández, G. Mabe, G. Reglero, F. J. Señoráns and T. Fornari. *J. Chem. Eng. Data* 53(11) (2008) 2632-2636.
- Phase equilibria for the removal of ethanol from alcoholic beverages using supercritical carbon dioxide. T. Fornari, E. J. Hernández, A. Ruiz-Rodriguez, F.J. Señorans and G. Reglero. *J. of Supercritical Fluids* 50 (2009) 91–96
- Solubility of Supercritical gases in Organic Liquids. T. Fornari, E. J. Hernández and G. Reglero. *J. of Supercritical Fluids* 51 (2009) 115–122.
- Thermodynamic Modeling of Dealcoholization of Beverages using Supercritical CO₂: Application to Wine Samples. Alejandro Ruiz-Rodriguez, T. Fornari, E.J. Hernández, F. J. Señorans¹ and G. Reglero. *J. of Supercritical Fluids* 52 (2010) 183–188.
- Correlating the solubility of supercritical gases in high molecular weight substances using a density-dependent equation. Elvis J. Hernández, Tiziana Fornari and Guillermo Reglero. *J. of Supercritical Fluids*. *In press*.
- High pressure phase equilibria of squalene + carbon dioxide: experimental measurement and thermodynamic modeling. Elvis J. Hernández, Francisco J. Señorans, Guillermo Reglero and Tiziana Fornari. *J. Chem. Eng. Data*. *In press*.